FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE
CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

146. BAND

ERSTES HEFT

MIT 15 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1955

Z.anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie.

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*.

Bis Band 58 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40535

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 2440
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

Band 146

Inhaltsverzeichnis.

Heft 1

Originalabhandlungen.

Seite

Petzold, A., und **I. Lange,** Die Bestimmung von Cadmium mit Dithizon in Gegenwart geringer Mengen von Nickel und Kobalt 1

Holdt, G., und **H. Schäfer,** Beiträge zur Chemie der Elemente Niob und Tantal XV. Die spektralanalytische Bestimmung kleiner Zinngehalte in Niob(V)-oxyd-Präparaten. Mit 6 Textabbildungen 4

Oelschläger, W., Bestimmung von Jod in schwer aufschließbaren (getrockneten) biologischen Substanzen. Mit 1 Textabbildung 11

Quentin, K.-E., Ermittlung des Gesamtgehaltes an Mineralstoffen in der Wasseranalyse. Mit 1 Textabbildung 18

Ziegler, M., und **O. Glemser,** Nachweis von Palladium mit Piaselenol. Mit 1 Textabbildung 29

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE
CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

146. BAND

MIT 56 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J. F. BERGMANN · MÜNCHEN
1955

Alle Rechte vorbehalten.
Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages
ist es auch nicht gestattet, einzelne Beiträge oder Teile daraus
auf photomechanischem Wege (Photokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.
Springer-Verlag, Berlin • Göttingen • Heidelberg.
Printed in Germany.

Druck: Wiesbadener Graphische Betriebe GmbH

Inhalt des 146. Bandes.

Originalabhandlungen.

Seite

Banerjee, G., Rapid titrimetric Determination of Thorium with Fluoride using SPADNS. With 1 figure in the text 417

Eberius, E., und **E. Jahn,** Beitrag zur titrimetrischen Schnellbestimmung des Gesamtschwefels in Kiesen, Abbränden und Flugstäuben mit Benzidin. Mit 1 Textabbildung 81

Ensslin, W., Soxhlet-Apparat zum Arbeiten unter vermindertem Druck. Mit 3 Textabbildungen 321

Eswaranarayana, N., and **Bh. S. V. Raghava Rao,** Colorimetric Estimation of Thorium with Carmine Red. With 5 figures in the text 107

Fernlund, U., und **S. Zechner,** Bestimmung von Phosphor als Chinolinphosphormolybdat. Vereinfachte Fällung von Chinolinphosphormolybdat mit einem einzigen Fällungsreagens 111

Geilmann, W., und **K. Beyermann,** Die Bestimmung kleiner Mengen Mangandioxyd. Mit 2 Textabbildungen 254

Geyer, R., Sulfattitration mit Bariumchlorid und Adsorptionsindicator . . 174

Gopala Rao, G., G. Aravamudan und **N. C. Venkatamma,** Estimation of Ferric Salts through Photochemical Reduction with Oxalic and Lactic Acids 161

Gopala Rao, G., und **H. Sanke Gowda,** Vanadametric Estimation of Hypophosphite and Phosphite. Silver salt Catalysis 167

Groebel, W., und **E. Schneider,** Komplexometrische Bestimmung von Pyramidon (Dimethylamino-phenyldimethylpyrazolon) in pharmazeutischen Zubereitungen 191

Holdt, G., und **H. Schäfer,** Beiträge zur Chemie der Elemente Niob und Tantal. XV. Die spektralanalytische Bestimmung kleiner Zinngehalte in Niob(V)-oxyd-Präparaten. Mit 6 Textabbildungen 4

Holleck, L., D. Eckardt und **L. Hartinger,** Komplexcolorimetrie Seltener Erden. Mit 4 Textabbildungen 103

Jentzsch, D., und **I. Pawlik** (geb. **Frotscher**), Anwendung von Ionenaustauschern in der analytischen Chemie. III. Mitteilung. Die Elutionskonstanten verschiedener Elemente in salzsaurer Lösung. Mit 5 Textabbildungen 88

Lounamaa, K., Die Anreicherung des Arsens aus Silicatgesteinen für eine colorimetrische oder spektrographische Bestimmung. Aufschluß mit Flußsäure unter Druck 422

Nielsch, W., und **L. Giefer,** Komplexometrische Bestimmung von Pyrophosphorsäure 323

Oelschläger, W., Bestimmung von Jod in schwer aufschließbaren (getrockneten) biologischen Substanzen. Mit 1 Textabbildung 11

Oelschläger, W., Bestimmung kleinster Nickelgehalte. 1. Mitteilung . . . 339

Oelschläger, W., Bestimmung kleinster Nickelgehalte in mangan- und eisenreichen Substanzen. 2. Mitteilung 346

Petzold, A., und **I. Lange,** Die Bestimmung von Cadmium mit Dithizon in Gegenwart geringer Mengen von Nickel und Kobalt 1

Pfeil, E., G. Ploss und **H. Saran,** Trennung der Schwefelwasserstoffgruppe mit Hilfe der Papierchromatographie. Mit 1 Textabbildung 241

Quentin, K.-E., Ermittlung des Gesamtgehaltes an Mineralstoffen in der Wasseranalyse. Mit 1 Textabbildung 18

Seite

Salzer, F., Die Bestimmung von Glyoxal und Glyoxylsäure. Mit 4 Textabbildungen 260

Schaack, H.-J., und **W. Wagner,** Die quantitative Bestimmung von Borfluorwasserstoffsäure neben freier Borsäure mit Hilfe von Cetyl-trimethylammoniumchlorid 326

Stoltenberg, H., Chromatographische Bestimmung kleiner Mengen o-Kresol in Kresolgemischen 181

Szabó, Z. G., L. J. Csányi und **M. Kávai,** Bestimmung der Löslichkeitsprodukte von Metallhydroxydniederschlägen. I. Über die Reaktion des Aluminium-Ions mit dem Hydroxyl-Ion. Mit 3 Textabbildungen 401

Täufel, K., R. Pohloudek-Fabini und **U. Behnke,** Zur mikroanalytischen Bestimmung der Citronensäure in biologischen Substraten. Mit 2 Textabbildungen 244

Tiedemann, E., Apparatur zur Bestimmung von Fluor in festen, flüssigen oder anderen Körpern, z. B. Calciumfluorid, Natriumsilicofluorid, Rohphosphat oder techn. Phosphorsäure durch Destillationen. Mit 1 Textabbildung 415

Zeidler, H., Über die Verwendung einfacher Indicator- und Bezugselektroden bei potentiometrischen Titrationen in nichtwäßrigen Lösungsmitteln. Mit 1 Textabbildung 251

Ziegler, M., und **O. Glemser,** Nachweis von Palladium mit Piaselenol. Mit 1 Textabbildung 29

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Ausführung potentiometrischer Titrationen im Ultramikromaßstab (I. P. Alimarin und M. N. Petrikova). Mit 1 Textabbildung 32

Hochfrequenzpapyrographie (Y. Hashimoto und I. Mori; Y. Hashimoto und I. Mori) 33

Papierelektrophorese (B. Měchura; D. J. R. Laurence; D. Kolmar und J. Wendler; T. R. Sato, W. P. Norris und H. H. Strain; H. H. Strain; H. H. Strain und J. C. Sullivan; T. R. Sato, W. Kisieleski, W. P. Norris und H. H. Strain; H. H. Strain und G. W. Murphy; M. Lederer; T. R. Sato, H. Diamond, W. P. Norris und H. H. Strain; T. R. Sato, W. P. Norris und H. H. Strain) 33

Analytische Auswertung der starken Quellungsunterschiede von sulfonierten Polystyrolharzaustauschern (C. Calmon) 35

Titrationen organischer Verbindungen in Eisessiglösung (P. Sensi und G. G. Gallo; C. W. Pifer und E. G. Wollish) 35

Papierchromatographie (H. Sulser und O. Högl; P. H. Mars) 36

Gasanalyse (J. H. Förch; J. H. Förch; W. J. Gooderham; D. G. Madley, R. F. Strickland-Constable; M. J. Marshall und G. Constabaris; A. S. Newton; S. Katz und J. T. Barr; H. S. Dombrowski; J. M. Thompson; R. A. Friedel, A. G. Sharkey jr., J. L. Shultz und C. R. Humbert; M. G. Jacobson; A. Paris; K. Kordesch und A. Marco; M. G. Jacobson; H. A. C. van Straten; M. M. Wright; Ph. Souter, J. R. Willimott und T. G. Hunter; D. L. Manning und J. C. White; N. C. Orrick und J. D. Gibson; E. F. Weller; G. L. Barthauer, A. Haggerty und R. J. Friedrich; W. D. Seyfried und S. H. Hastings; J. D. Stroupe). Mit 1 Textabbildung . . . 274

Röntgenstrahlen-Fluorescenzspektrometrie (H. J. Beattie und R. M. Brissey) 429

Ultrarotspektrometrie (M. Hacskaylo; I. R. C. McDonald) 430

Seite

Ultraviolettspektrometrie (V. A. Yarborough, J. F. Haskin und W. J. Lambdin; R. P. Buck, S. Singhadeja und L. B. Rogers) 431
Anomalien bei der Messung des Extinktionskoeffizienten (L. S. Goldring, R. C. Hawes, G. H. Hare, A. O. Beckman und M. E. Stickney) 432
Radiochemische Analyse (H. R. Luckens jr., E. E. Anderson und L. J. Beaufait jr.; J. E. Christian und J. J. Pinajian; F. W. Lima; H. W. Kirby; R. Basile, J. Huré, P. Lévèque und C. Schuhl; H. G. Petrow; N. E. Ballou; W. F. Boldridge und D. N. Hume; M. Reinharz, G. Rohringer und E. Broda; V. N. Smith und J. W. Otvos; L. Dettli, F. Grün, G. Ritzel und K. Bucher). Mit 2 Textabbildungen 432
Massenspektrometrie (G. P. Barnard; D. Rittenberg; R. E. Honig; F. W. Melpolder, C. W. Warfield und C. E. Headington; M. G. Inghram; G. Ducheylard, B. Lazard und E. Roth; C. B. Collins, J. R. Freemann und J. T. Wilson; C. B. Collins, R. M. Farquhar und R. D. Russel; C. B. Collins, R. D. Russel und R. M. Farquhar; C. B. Collins und J. R. Freeman; J. H. Beynon) 437
Hochfrequenztitrationen (K. Cruse und R. Huber; J. L. Hall, J. A. Gibson jr., H. O. Phillips und F. E. Critchfield; W. J. Blaedel, H. V. Malmstadt, D. L. Petitjean und W. K. Anderson; J. L. Hall; C. N. Reilley und W. H. McCurdy jr.; J. L. Hall und J. A. Gibson; K. Nakano, R. Hara und K. Yashiro; K. Nakano; M. Ishidate und Y. Kamura; J. L. Hall und J. A. Gibson; W. F. Wagner und W. B. Kauffman; J. Y. Chein; J. S. Fritz; M. Masui) 439
Dead stop-Titration (H. L. Kies; H. L. Kies; E. Salomon) 442
Quecksilberkathode für elektrolytische Trennungen (G. H. Aylward und H. V. Wooldridge). Mit 1 Textabbildung 442
Elektroanalyse von Metallen in kleinen Proben (R. B. Hahn) 443
Automatische Kontrolle des Kathodenpotentials (J. F. Palmer und A. I. Vogel; G. W. C. Milner und R. N. Whittem) 443
Papierelektrophorese (F. Segovia-García; Sh. Yasunaga und O. Shimomura; N. Cerf; H. Eberle; M. Lederer; M. Lederer und F. L. Ward) 443
Papierchromatographie (K. V. Giri; K. V. Giri und V. N. Nigam; O. Töppel; K. Starke; O. Töppel; A. Stöckli; W. J. Wingo; H. L. Demorest und R. Baskin; W. Kellner und H. Hellmuth; S. N. Tewari; S. N. Tewari; K. Romminger; L. C. Mitchell; G. Stefanović und T. Janjić; F. Micheel und H. Schweppe; F. Micheel und H. Schweppe; J. V. Koštíř und K. Slavík; F. Micheel und P. Albers; F. Micheel und H. Schweppe) 444
Plan zum systematischen Studium der Genauigkeit und Präzision analytischer Verfahren (F. J. Linnig, J. Mandel und J. M. Peterson; Ch. Eisenhart; J. Mandel und R. D. Stiehler; E. Reichel) 450
Urtitersubstanzen (C. W. Naumann; E. R. Caley und R. H. Brundin; J. E. Kunzler; G. F. Smith und D. H. Wilkins; W. M. MacNevin und O. H. Kriege) 450
Brauchbarkeit der Anthranilsäure als analytischem Reagens (H. Funk und M. Ditt; Ch. Cimerman und M. Selzer; H. Funk) 452
Tetraphenylphosphonium- und Tetraphenylstiboniumchloride als analytische Reagentien (H. H. Willard und L. R. Perkins; H. H. Willard und T. M. Smith) 453
Darstellung und Eigenschaften der 2(2-Oxy-3,6-disulfo-1-naphthylazo)-benzolarsonsäure (P. F. Thomason, M. A. Perry und W. M. Byerly; Ch. V. Banks und C. H. Byrd; D. W. Margerum, C. H. Byrd, S. A. Reed und Ch. V. Banks; V. I. Kuznecov) 453
Acetylaceton als Extraktions- und Trennungsmittel in der analytischen Chemie (J. F. Steinbach und H. Freiser) 453
Natriummetavanadat als volumetrisches Reagens (B. Singh und R. Singh; B. Singh und R. Singh) 454
Anwendbarkeit von Chloramin B als Oxydationsmittel (B. Singh und G. Singh; B. N. Afanasev; B. Singh und K. C. Sood; B. Singh und G. Singh) 455

Seite

Jod-Azid-Reaktion (F. Raschig, F. Feigl; W. Awe, I. Reinecke und J. Thum; W. Awe, F. Neuwald und G. A. Ulex) 456
Stabilität der Chelate von 2(o-Oxyphenyl)-benzimidazol (W. D. Johnston und H. Freiser; R. G. Charles und H. Freiser; W. D. Johnston und H. Freiser) 456
Stabilitätskonstanten von Chelaten der 8-Oxychinolin-5-sulfonsäure (R. Näsänen und E. Uusitalo) 456
Hochempfindliches Universalphotometer (G. Oster) 457
Doppelstrahlen-Nullpunktsfluorimeter (J. P. Dowdall und H. Stretch). . . 457
Fluorescenzmessungen mit dem Beckman-Spektralphotometer, Modell U (J. S. McAnally) 457
Begriffsbezeichnungen zur Beschreibung der Leistung von analytischen Waagen (L. B. McCurdy, H. K. Alber, A. A. Benedetti-Pichler, H. Carmichael, A. H. Corwin, R. M. Fowler, E. W. D. Huffman, P. L. Kirk und T. W. Lashof) 457
Genauigkeit einer Wägung auf einer Mikrowaage (A. G. Loscalzo und A. A. Benedetti-Pichler; A. A. Benedetti-Pichler) 457
Mikrowaage ohne Balkenreiter (O. Pfundt) 458
Mikrowaage mit Quarzbalken und Quarzfadenaufhängung (J. A. Kuck, P. L. Altieri und A. K. Towne) 458
Vibrationsfreier Wägetisch für Mikrowaagen (H. Gysel und W. Strebel) . . 459
Automatisch arbeitende Apparatur für Gegenstromverteilung (E. S. Perry und W. H. Weber) 459
Mikrotrockenofen (R. T. E. Schenck und T. S. Ma) 459
Universalmikroheizblock (T. S. Ma und R. T. E. Schenck) 459

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Vorbereitung von Wasserproben für die Deuteriumanalyse (F. P. Chinard und Th. Enns) 351
Präzisionsbestimmung von D_2O in D_2O/H_2O-Gemischen (L. Silverman und W. Bradshaw) 351
Natriumbestimmung in Gegenwart von Kaliumsalzen (K. S. Češev) . . . 352
Kalium (R. F. Muraca; K. C. Scheel; T. Ishimori und Y. Takashima). . . . 352
Bestimmung der Alkalien und des Calciums (P. Lundgren) 354
Trennung und quantitative Bestimmung von Kupfer, Blei und Zinn (G. H. Aylward und A. Bryson) 354
Anwendung des Redoxsystems Eisen(III)/Eisen(II) zur Potentialregulierung bei der elektrolytischen Trennung des Silbers von unedleren Metallen (G. Norwitz) 355
Beryllium (S. Banerjee, A. K. Sundaram und H. D. Sharma) 355
Amperometrische Titration von Calcium (H. A. Laitinen und R. F. Sympson) 356
Fällung von Bariumchromat aus homogener Lösung (L. Gordon und F. H. Firsching) 356
Zink (J. E. Vance und R. E. Borup; E. R. Caley, L. Gordon und G. A. Simmons; H. A. Fales und M. S. Ware; C. E. P. Jeffreys und E. H. Swift; D. Pickles und C. C. Washbrook; T. D. Parks, O. D. Smith und S. B. Radding; A. L. Woodson, B. H. Johnson und S. R. Cooper) 356
Gleichzeitige Bestimmung von Cadmium und Magnesium mit Komplexon III (E. G. Brown und T. J. Hayes) 358
Bestimmung sehr kleiner Mengen Quecksilber (A. Stock und Mitarb.; P. H. Schulitz) 359
Aluminium (A. Claassen, L. Bastings und J. Visser; A. K. Majumdar und B. Sen) 359
Bestimmung kleiner Mengen Thallium durch Fällung als $[Co(NH_3)_6]$ $(TlCl_6)$ (T. Ishimai) 360

Seite

Seltene Erden (K. Clusius und E. R. Ramirez; A. K. Brewer, S. L. Madorsky, J. W. Westhaver und Mitarb.; H. Martin und E. Ruthz; B. Weaver; B. Weaver; L. Gordon und K. J. Shaver; H. H. Willard und L. Gordon; L. Gordon, R. A. Brandt, L. L. Quill und M. L. Salutsky; H. H. Willard und S. T'Sai Yu). Mit 1 Textabbildung 360
Germanium (N. Appala Raju und G. Gopala Rao; Neelakantam und L. R. Row) 363
Fällung von basischem Zinn(IV)-sulfat aus homogener Lösung (H. H. Willard und L. Gordon) 364
Blei (I. M. Kolthoff, J. Jordan und A. Heyndrickx; I. M. Kolthoff und J. Jordan; F. Kenny und R. B. Kurtz; F. Kenny und R. B. Kurtz) . . 364
Zirkonium (D. Bezier; E. M. Scadden und N. E. Ballou) 365
Phosphatbestimmung (W. Hubicki, K. Wiącek und J. Wysocka) 365
Verhalten niedrigpolymerer Phosphate gegenüber Anionenaustauschchromatographie (J. Beukenkamp, W. Rieman III und S. Lindenbaum) . . . 366
Bestimmung von Arsen (B. S. Evans; J. Haslam und N. T. Wilkinson) . . . 366
Bestimmung geringster Arsen- und Antimonmengen (G. P. Haight jr.) . . 367
Spektrophotometrische Bestimmung von Arsen und Wolfram als gemischte Heteropolysäuren (D. K. Gullstrom und M. G. Mellon) 367
Polarographische Bestimmung von Niob (S. K. Dhar; I. G. Stromberg und L. M. Reinus) 368
Bestimmung des Schwefels nach dem Verbrennungsverfahren (W. G. Rice-Jones) 368
Konduktometrische Sulfatbestimmung (F. Spillner und U. Voigt) 369
Volumetrische Bestimmung von Peroxydisulfat bei Gegenwart organischer Substanzen (I. M. Kolthoff und E. M. Carr) 370
Amperometrische Bestimmung seleniger Säure (W. Hubicki und M. Dąbkowska) 370
Uran (A. P. Seyfang und A. A. Smales; A. A. Smales; G. R. Price, R. J. Ferretti und S. Schwartz; R. B. Hahn und M. T. Kelley; H. O. Day jr., J. S. Gill, E. V. Jones und W. L. Marshall) 370
Halogene (S. Wolf; E. Müller; J. Laszlovszky; J. M. Icken und B. M. Blank; W. B. Huckabay, E. T. Welch und A. V. Metler; P. Deschamps; W. Hubicki) 372
Analytische Anwendungen der Aldehyd-Cyanidreaktion (W. J. Svirbely und J. F. Roth; A. Mutschin) 373
Extraktion von Eisen(III)-rhodanid mit Tributylphosphat (M. Aven und H. Freiser; L. Melnick, H. Freiser und H. F. Beeghly) 374
α-Picolinsäure als colorimetrisches Reagens zur Bestimmung von Eisen und Aluminium (A. K. Majumdar und B. Sen; C. H. R. Gentry und L. G. Sherrington) 374
Eisen(II) und Kobalt(II) (D. H. Wilkins und G. F. Smith) 375
Bestimmung von Platin, Palladium und Gold in den Silberperlen (R. R. Barefoot und F. E. Beamish; A. P. Blackmore, M. A. Marks, R. R. Barefoot und F. E. Beamish) 375

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

1. Elementaranalyse.

Direkt ablesbarer Strömungsmesser (K. Hozumi und K. Imaeda). Mit 1 Textabbildung 37
Stickstoff (M. Večeřa; W. Zimmermann; Th. D. Parks, E. L. Bastin, E. J. Agazzi und F. R. Brooks; W. Kirsten; C. W. Koch, T. R. Simonson und V. H. Tashinian; L. M. White und M. C. Long; P. R. W. Baker; G.-M. Schwab und E. Schwab-Agallidis; G.-M. Schwab und E. Schwab-Agallidis; R. A. Boissonnas und C. H. Haselbach; S. Moore und W. H. Stein). Mit 2 Textabbildungen 37

Seite

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Capillaranalytische Trennung organischer Verbindungen (R. C. Vasisth und M. S. Muthana) 40
Bestimmung von organischen Verbindungen durch Oxydation mit Dichromat (M. J. Cardone und J. W. Compton; M. J. Cardone und J. W. Compton) 40
Modifikation der C-Methylbestimmungsmethode bei Verwendung kleinster Substanzmengen (C. F. Garbers, H. Schmid und P. Karrer) 41
Nachweis der Methylendioxydgruppe (O. R. Hansen; E. Eegriwe) 42
Methyl-(Äthyl-)imid- bzw. Methoxy-(Äthoxy-)bestimmung (F. Franzen, W. Disse und K. Eysell; F. Franzen, W. Hegemann und W. Disse) 42
Methoden der Alkoxyl-, Alkylimid- und Jodzahlbestimmung (M. Kohn) . . . 42
Bestimmung von Nitrogruppen in Nitroguanidin und seinen Derivaten durch Reduktion mit Titan(III)-chlorid (P. D. Sternglanz, R. C. Thompson und W. L. Savell) 42
Mikrobestimmung primärer Aminogruppen (G. Kainz) 43
Bestimmung des Tetramethylphosphonium-Ions (C. J. Anderson und R. A. Keeler) 43
Bestimmung von Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen (S. Burstein; O. Folin und H. Wu; R. D. H. Heard und H. Sobel) 44
Identifizierung von Alkyldihalogeniden (H. B. Cutter und A. Kreuchunas; H. B. Cutter und H. R. Golden) 44
Analyse von Kohlenwasserstoffgemischen (E. Lüscher; D. H. Rank und R. E. Kagarise; R. F. Stamm, C. F. Salzmann und T. Mariner) 44
Colorimetrische Bestimmung kleiner Acetylenmengen (G. Almásy und I. Pallai; B. Balla und M. Horváth) 45
Verteilungschromatographische Trennung von Gemischen einwertiger Alkohole (C_1 bis C_5) und von Glykolen (C_2 bis C_4) (C. S. Marvel und R. D. Rands jr.; S. dal Nogare) 45
Massenspektrometrische Analyse von C_6- und C_7-Alkoholen (V. A. Yarborough) 46
Chromatographische Trennung von Alkoholen und Phenolen (E. E. Clavet und A. L. Montes; J. W. White und E. C. Dryden) 46
Semimikrobestimmung der Hydroxylgruppe in langkettigen Alkoholen (R. T. Blickenstaff, J. R. Schaeffer und G. G. Kathman) 47
Bestimmung von Spuren Methanol in Gegenwart von Formaldehyd (A. C. Egerton, G. J. Minkoff und K. C. Salooja; R. N. Boos) 47
Maßanalytische Bestimmungsmethode für primäre aliphatische Mono- und Diamine sowie Aminosäuren (H. Binder) 48
Potentiometrische Bestimmung primärer aliphatischer Amine neben sekundären und tertiären Aminen (C. D. Wagner, R. H. Brown und E. D. Peters; J. E. Jackson) 48
Identifizierung der primären und sekundären Amine (J. Chauvelier) 49
Bestimmung von je zwei Aminen von verschiedenen Typen nebeneinander (J. S. Fritz; S. Siggia, J. G. Hanna und I. R. Kervenski) 49
Titration der Schiffschen Basen in nichtwäßrigen Lösungen (S. K. Freeman; J. S. Fritz; C. W. Pifer, E. G. Wollish und M. Schmall) 50
Colorimetrische Bestimmung von quaternären Ammoniumsalzen und Salzen von heterocyclischen Basen (S. Weiner) 50
Colorimetrische Mikrobestimmung von quaternären Ammoniumverbindungen (J. Fogh, P. O. H. Rasmussen und K. Skadhauge) 51
Trennung von Mischungen der drei Methylamine und des Ammoniaks (H. Guinot und Bellier) 51
Beitrag zur Analytik der Äthylamine (E. Gerber und P. Hidi; A. Rusconi) . 52
Hydrazinbestimmung mit Jodat (W. R. McBride, R. A. Henry und S. Skolnik) 52
Aldehyde und Ketone (P. Souchay und M. Graizon; J. Mitchell und D. M. Smith; H. S. Burton; H. S. Burton; P. J. G. Kramer und H. van Duin, A. H. Gordon, A. J. P. Martin und R. L. M. Synge; H. van Duin; P. J. G. Kramer und H. van Duin; J. H. Ross; O. L. Brady und G. W. Elsmie; A. P. Terentjev und K. S. Zabrodina; S. Siggia und E. Segal; H. Siegel und

Seite

F. T. Weiss; W. Ponndorf; L. Rosenthaler und G. Vegezzi; G. R. A. Johnson und G. Scholes; L. H. Jones und J. R. Riddick; G. R. Primavesi). Mit 1 Textabbildung 52

Bestimmungsmethode für Carbonylverbindungen mittels Semicarbazid bzw. Hydroxylamin (A. J. Feuell und J. H. Skellon; R. Lang; J. G. Maltby und G. R. Primavesi) 59

Mikroskopische Schmelzanalyse von mehrkernigen Aromaten und Benzolderivaten (D. E. Laskowski, D. G. Grabar und W. C. McCrone; M. Orchin und E. O. Woolfolk) 59

UV-absorptiometrische Bestimmungsmethode von C_9- und C_{10}-Aromaten (M. S. Norris und N. D. Coggeshall) 60

Abweichung vom Beerschen Gesetz bei der spektrophotometrischen Diphenylbestimmung (J. B. Davenport; E. A. Braude, J. S. Fawcett und C. J. Timmons; J. M. Vandenbelt und C. Henrich; J. B. Davenport) . . 60

Colorimetrische Bestimmung von Inden (W. Roman und M. Smith) 61

Capillare Trennung von Anthracen, Phenanthren und Carbazol (L. Sommer) 61

Bestimmung von Mikromengen Cyanid (O. A. Ohlweiler und J. O. Meditsch) 114

Bestimmung von Acrylnitril in gefärbten Lösungen (G. J. Janz und N. E. Duncan; D. W. Beesing, W. P. Tyler, D. M. Kurtz und S. A. Harrison; M. W. Tamele und L. B. Ryland) 115

Aliphatische Carbonsäuren (B. W. Grunbaum, F. L. Schaffer und P. L. Kirk; H. P. Kaufmann und W. H. Nitsch; H. P. Kaufmann und J. Budwig; R. Wegmann, P. F. Ceccaldi und J. Biez; A. C. Kibrick und S. J. Skupp; A. J. G. Barnett, H. Lees und D. K. Smith; R. O. Simmons und F. W. Quackenbush; B. A. Brice, M. L. Swain, S. F. Herb, P. L. Nichols jr. und R. W. Riemenschneider; S. F. Herb und R. W. Riemenschneider; S. F. Herb und R. W. Riemenschneider; J. E. Löffler und F. R. Reichl; J. Radell und E. T. Donahue; J. K. Palmer und C. O. Jensen; A. Mendelowitz und J. P. Riley; G. R. Lappin und L. C. Clark; J. H. Nair III; E. P. Kennedy und H. A. Barker; S. Samson; R. P. Hullin und R. L. Noble; S. B. Barker und W. H. Summerson; H. A. Krebs und H. V. Eggleston; Ph. J. Elving und R. E. van Atta; C. A. Hargreaves, M. D. Abrahams und H. B. Vickery; T. G. Taylor; H. Weil-Malherbe und A. D. Bone; J. Nekhorocheff und J. Wajzer; O. Fürth und H. Herrmann) 115

Polarographische Analyse von Mischungen aus Fumar- und Maleinsäure und deren Diäthylestern (Ph. J. Elving, A. J. Martin und I. Rosenthal; Ph. J. Elving und C. Teitelbaum; B. Warshowsky, Ph. J. Elving und J. Mandel) 122

Bestimmung von Glycidsäureestern (M. E. Dullaghan und F. F. Nord) . . 123

Analyse von organischen Säurechloriden (C. C. T. Chinnick und P. A. Lincoln) 123

Reaktion auf acyclische Carbonsäureanhydride (D. Davidson) 124

Bestimmung von Peressigsäure neben Wasserstoffperoxyd (L. Szebellédy; J. D'Ans und W. Frey) 124

Spektrophotometrische Bestimmung von Harnstoff (G. W. Watt und J. D. Chrisp; G. W. Watt und J. D. Chrisp; G. S. Jamieson) 125

Spektrophotometrische Bestimmung von Nitroaminoguanidin (und Nitroguanidin) (J. E. de Vries und E. St. Clair Gantz) 125

Bestimmung von Kohlendioxyd in wäßrigen Äthanolaminlösungen (P. T. Wagner und M. Lew) 126

Glycerin (J. W. B. Erskine, C. R. N. Strouts, G. Walley und W. Lazarus; H. D. Reese und M. B. Williams; F. Spagnolo) 126

Nachweis von Polyalkoholen (F. Buscarons, J. L. Marín und J. Claver) . . 127

Neues, für Polyalkohole und Ketosen spezifisches Sprühreagens (P. Godin). 128

Papierchromatographischer Nachweis von Phosphorsäureestern (E. Fletcher und F. H. Malpress; G. Schmidt und S. J. Tannhauser; R. S. Bandurski und B. Axelrod) 128

Seite

Ultrarotspektren anomerer Zucker und ihrer Derivate (R. L. Whistler und L. R. House) . . . 129
Qualitative Probe auf Monosaccharide (R. M. Love; W. N. Haworth und W. G. M. Jones) . . . 129
Farbreaktion zur Erkennung und Bestimmung von Hexosen (B. Klein und M. Weissman) . . . 129
Analysen von Hexosephosphaten und Zuckermischungen mit dem Anthronreagens (L. C. Mokrasch; L. H. Koehler) . . . 130
Bestimmung von Hexosediphosphat als Fructose (J. Kahan; R. Dreywood; J. Kahan; G. A. le Page; J. H. Roe) . . . 131
Mikromethoden bei Zuckeranalysen (B. K. Goss; L. H. Koehler) . . . 131
Papierelektrophorese von Zuckern bei hohem Potentialgefälle (D. Gross) . 132
Trennung methylierter Zucker an Kohlensäulen (B. Lindberg und B. Wickberg) . . . 132
Bestimmung von Glucose in Gegenwart von Maltose (M. Kanie und M. Kisanuki) . . . 133
Bestimmung der Fructose auf Grund der Cyanhydrinreaktion (R. D. Coombs III, A. R. Reid und C. B. Purves; V. L. Frampton, L. P. Foley, L. L. Smith und J. G. Malone; W. Millitzer; A. R. Yundt) . . . 133
Jodometrische Bestimmung von Aldosen, insbesondere Mannose (J. R. Collins) . . . 134
Bestimmung von Dextran mit Anthron (T. A. Scott jr. und E. H. Melvin; R. Dreywood) . . . 134
Titration von Kaliumgluconat (F.-E. Raurich Sas und M. Castillo Cofiño) . 134
Titration von Aldonsäuren (J. V. Karabinos, A. T. Ballun und R. L. McBeth) 135
Neues Sprühreagens zum Nachweis von Kohlenhydraten (R. U. Lemieux und H. F. Bauer) . . . 135
Erkennung und Bestimmung von Polyoxyverbindungen und Oxyaminen (S. L. Tompsett und D. C. Smith; W. H. Daughaday, H. Jaffe und R. H. Williams) . . . 135
Photometrische Bestimmung von Glucosamin (R. Belcher, A. J. Nutten und C. M. Sambrook) . . . 136
Papierchromatographie von Zuckern, insbesondere von Hexosaminen und Hexonsäuren (H. Masamune und Z. Yosizawa; Z. Yosizawa) . . . 136
Spektrophotometrische Bestimmungsmethode von Carbonylgruppen in gesättigten Ketocholansäuren (E. L. Pratt) . . . 137
Bestimmung von Verbindungen, die in α- oder β-Stellung 2 Carbonylgruppen enthalten (J. Modiano und J.-Ch. Pariaud) . . . 137
Identifizierung von Phenol bzw. Formaldehyd (E. Hough) . . . 193
Trennung der Phenole mittels Verteilungschromatographie (T. R. Sweeney und J. D. Bultman). Mit 1 Textabbildung . . . 194
Unterscheidung von chelatbildenden und nichtchelatbildenden Phenolen (S. Soloway und P. Rosen) . . . 195
Trennung einiger Phenole durch chromatographische Adsorptionsanalyse (J. Valentin und K. Luthardt) . . . 195
Bestimmung von o-, m- und p-Kresolen in Gemischen (G. E. Carney und J. K. Sanford) . . . 195
Bestimmung von Hydrochinon und p-Methylaminophenolsulfat (Metol) (N. H. Furman und R. N. Adams; W. D. Cooke, C. N. Reilley und N. H. Furman; R. N. Adams, C. N. Reilley und N. H. Furman) . . . 196
Mikrobestimmung von Pikrinsäure in Pikraten (P. R. W. Baker; A. Bolliger; E. A. Fehnel und E. D. Amstutz; M. Busch und G. Blume) . . . 196
Bestimmung aromatischer Amine (H. Langecker; A. G. Bratton und E. K. Marshall) . . . 197
Identifizierung primärer aromatischer Amine (Z. J. Allan und F. Mužík; F. M. Rowe und C. Levin) . . . 197
Mikromethode zur Bestimmung von Anilin und anilinabspaltenden Stoffen (K. W. Merz und A. Kammerer; F. Micheel und J. Schierholt; O. Hein) . 198

Seite

Mikromethoden zur Identifizierung von N-Alkylgruppen in aromatischen Basen (N-Alkylarylaminen) (F. W. Neumann und C. W. Gould) 199
Jodometrische Bestimmung von Phenylhydrazin (E. von Meyer; P. Endröi) 199
Mikrobestimmung von Carboxylgruppen aromatischer und heterocyclischer Säuren (M. Beroza; M. H. Hubacher) 199
Polarographische Bestimmung von Salicylsäure (C. H. Hale und M. N. Hale) 200
Spektrophotometrische Phthalsäurebestimmung in Phthalsäureanhydrid (M. M. Agarwal und F. Spagnolo) 200
Bestimmung von freier Maleinsäure und Phthalsäure in ihren Anhydriden (S. Siggia und N. A. Floramo) 200
Bestimmung von Chinonen (B. Lindberg und J. Paju; B. Lindberg und A. Misiorni) 201
Polarographische Bestimmung von Anthrachinon (R. L. Edsberg, D. Eichlin und J. J. Garis; N. H. Furman und K. G. Stone) 201
Spektrophotometrische Bestimmung von Anthrachinon und Benzanthron in Gemischen (K. B. Whetsel) 201
Spektrophotometrische Bestimmung von Campheraldehyden (Y. Sahashi, J. Ueno und M. Mori) 202
Chromatographische Trennung der bei der Oxydation von α-Pinen entstehenden Säuren (D. E. Baldwin, V. M. Loeblich und R. V. Lawrence) 202
Papierchromatographischer Nachweis von Azulenen (O. Knessl und A. Vlastiborová) 203
Thiophen (V. Meyer; E. Giovannini; R. Pérez-Reyes und G. Soberón-y-Parra; L. S. Levitt und E. Howard jr.; G. L. Cook; I. W. Kenney jr. und G. L. Cook) 203
Polarographische Bestimmung von Benzthiophen-1-dioxyd und einigen Derivaten (Ph. Smith, H. G. Sprague und O. C. Elmer) 204
Nachweis und Bestimmung von Carbazol (C. Graebe und C. A. Glaser; C. S. Hooker; L. Sommer) 205
Untersuchung von in 4-Stellung monosubstituierten 3-Phenyl- und 1,3-Diphenyl-5-pyrazolonen (P. E. Gagnon, J. L. Boivin und R. J. Paquin; P. E. Gagnon, J. L. Boivin und P. A. Boivin) 205
Colorimetrische Bestimmung der Pyridindicarbonsäure-(2,5) (K. L. Cheng und J. A. Riddick) 205
Bestimmung der Harnsäure (E. Praetorius und H. Poulson) 206
Trennung von Inosinphosphaten durch Ionenaustauschchromatographie (A. Deutsch und R. Nilsson) 206
Semimikrobestimmung des Acetylierungsäquivalents von Alkoholen (R. E. Kepner und A. D. Webb; D. M. Smith und W. M. Bryant; H. P. Kaufmann und S. Funke). Mit 1 Textabbildung 376
Bestimmung von Ameisensäure und Glykolsäure (P. Fleury, R. Perlès und L. le Dizet; P. Fleury, J. Courtois und R. Perlès) 377

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Nachweis, Trennung und Identifizierung von synthetischen Farbstoffen in Lebensmitteln (W. Lhoest) 280
Bestimmung von ätherischen Ölen in Gewürzen (H. Hadorn) 281
Papierchromatographische Charakterisierung der natürlichen Prinzipien der Vanille und ihre Unterscheidung von Äthylvanillin (S. Stoll und Y. Bouteville; K. G. Bergner und H. Sperlich; P. Chovin, S. Stoll und Y. Bouteville) 281
Vanillinbestimmung in Vanilleextrakten (Ch. Lagneau) 282
Bestimmung von Phenolphthalein in schokoladeähnlichen Erzeugnissen (S. Doernberg, M. Hubacher und I. Lysyj; M. L. Moss, J. H. Elliot und R. T. Hall) 282

Seite

Carotin (K. Scharrer und R. Bürke; A. Fujita, T. Narita und M. Ajisaka; E. M. Bickoff, A. L. Livingston und G. F. Bailey; V. H. Booth; R. E. Beauchene, H. L. Mitchell, D. B. Parish und R. E. Silker) 283

Vitamine (G. Marten; J. Green und D. O. Singleton; A. Schillinger und K. E. Schulte; E. E. Rice, E. Primm und A. A. Coombes; H. Moor; Morton und Stubbs; T. K. Murray und J. A. Campbell; A. Fujita und M. Aoyama; D. T. Ewing, L. A. Sharpe und O. D. Bird; Morton und Stubbs; H. Pritchard; Analytical Methods Committee; A. Jones und S. Morris; E. E. Fitzgerald und E. B. Hughes; A. Jones; A. Jones und S. Morris; J. D. Jansen und G. J. E. Thysse; W. Göpfert und P. Huppertz; McCollum und Prebluda; A. Heyndrickx; W. H. Stein und S. Moore; G. Butschek, G. Krause und W. Roßkopp; A. Schultz, L. Atkin und C. Frey; K. Heyns; L. Scabolcs; A. Gaudiano; H. C. Heinrich; M. J. Beck; F. Patte; F. Patte; Y. Kochi und Sh. Kasahara; M. Schmall, C. W. Pifer und E. G. Wollish; W. B. Robinson und E. Stotz; Sh. Ogawa; J. Baraud; J. Baraud; G. Wendland; J. Setnikar und M. Poidomani; J. H. Roe und C. A. Kuether; K. H. Meyer, C. H. Haselbach und R. A. Boissonas; E. Martini und A. Bonsignore; P. Spanyár, J. Kiszel und E. Demel; E. Schulek und I. Floderer; Roe; P. Zuman; I. M. Kolthoff und C. Barnum; D. M. Coulson, W. R. Crowell und S. L. Friess; J. Brüggemann, K. Blunk, W. Krauß und H. Karg; J. Brüggemann, W. Krauß und J. Tiews; W. Krauß und H. Grund; C. I. Bliss, C. Whitman, F. G. McDonald und C. E. Bills; S. Nobile und H. Moor; A. Emmerie und C. Engel; Gottlieb und Röse; H. Koch und W. Ponsold; H. Koch und W. Ponsold; B. D. Deacon und A. C. Wamble; M. L. Quaife und P. L. Harris; L. Weisler, C. D. Robeson und J. G. Baxter; B. H. Polister; M. L. Quaife; C. R. Szalkowski und J. H. Davidson jr.) 284

Juglon (P. Zuman) 301

Coffein (J. Richter; V. Hamann; O. Reichard) 301

Nachweis eines Zusatzes von künstlichem Kaffeearoma zu Kaffee-Extrakten (G. Séris) 302

Quantitative Bestimmung der organischen Säuren des Sorghumsirups (Ch. Mader und J. E. Webster; K. O. Donaldson, V. J. Tulane und L. M. Marshall) 377

Bestimmung der Milchsäure im biologischen Material (J. Kleinert; J. Davidson) 378

Bestimmung von Cholin (J. Cotte und E. Kahane; J. Cotte und E. Kahane; H. D. Appleton, B. N. la Dur jr., B. B. Levy, J. M. Steele und B. B. Brodie; H. Hadorn und R. Jungkunz; H. Hadorn und R. Jungkunz; Th. von Fellenberg; H. Wuhrmann und O. Högl) 378

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Atmosphärische Luft (G. Wagner; G. Stetter; E. R. Quiram, S. J. Metro und J. B. Lewis; B. J. Purser; B. J. Purser; W. M. Diggle und J. C. Gage) . . 62

Wasseruntersuchung (F. W. Melpolder, C. W. Warfield und C. E. Headington; R. A. Brown; J. M. Kruse und M. G. Mellon; D. E. Carritt; E. N. Jenkins) 64

Bestimmung von kleinsten Kohlenstoffmengen in Metallen (L. P. Pepkowitz und W. D. Moak) 66

Bestimmung von Spuren gasförmiger Elemente in Metallen (J. N. Gregory, D. Mapper und J. A. Woodward; H. A. Sloman und C. A. Harvey; F. E. Blacet und P. A. Leighton) 66

Bestimmung von Wasserstoff in Magnesium, Lithium und Magnesium-Lithiumlegierungen (M. W. Mallett, A. F. Gerds und C. B. Griffith; C. B. Griffith und M. W. Mallett). Mit 1 Textabbildung 67

Titan und Titanlegierungen (H. A. Heller und R. W. Lewis; G. Norwitz und M. Codell; C. F. Hiskey und D. Fireston; C. E. Crouthamel und C. E. Johnson; G. W. C. Milner und P. J. Phennah; G. W. C. Milner und P. J. Phennah; W. T. L. Neal; M. Codell und F. D. Verderame) 68

Seite

Eisen, Stahl (D. F. Kuemmel und H. L. Karl; E. W. Spitz, J. R. Simmler, B. D. Field, K. H. Roberts und S. M. Tuthill; W. G. Kirchgesser und N. A. Finkelstein; N. E. Gordon jr., R. M. Jacobs und M. C. Rickel; F. A. Pohl; V. I. Kuznecov, G. G. Karanovič und D. A. Drabkina; M. Jean; W. Koch und H. Ploum; P. Klinger und W. Koch; O. R. Gates; J. Massinon; A. Skapsky, A. Bielansky und M. Sobiesky; M. Lacombe und J. Varetto; A. Gotta) 138

Volumetrische Bestimmung von Kohlenstoff und Kohlendioxyd (J. Kinnunen und B. Merikanto; A. Lassieur) 143

Flammenphotometrische Analyse einer Anzahl technisch wichtiger Alkali- und Erdalkaliverbindungen (G. Wehner und W. Bunge) 207

Bestimmung von Vanadium in Tonerde (L. Erdey, K. M. Vigh und L. Mázor; Ju. A. Černichov und B. M. Dobkina) 207

Verbesserung der flammenphotometrischen Natriumbestimmung in Portlandzement (J. J. Diamond und L. Bean) 208

Bestimmung von Magnesium in Portlandzement, Kalkstein und Zementmörtel mit Hilfe der Flammenspektrophotometrie (P. Close, W. E. Smith und M. T. Watson jr.) 208

Lösungsspektralanalytische Bestimmung von Germanium in Silicaten (P. G. Harris) 208

Flammenphotometrische Lithiumbestimmung in Spodumen (R. J. Brumbaugh und W. E. Fanus) 209

Quantitative Analyse von Eisenerzen, die kleine Mengen Titan, Vanadin, Mangan, Chrom und Phosphor enthalten (D. N. Grindley, E. H. W. J. Burden und A. H. Zaki; H. H. Willard und L. H. Greathouse) 209

Spektrographische Bestimmung der Verunreinigungen in Kobaltoxyd (J. H. McClure und R. E. Kitson) 209

Potentiometrische Bestimmung von Bor in Nickelborid (H. Blumenthal und W. Fall; H. Blumenthal; H. Tanabe und K. Hidaka) 210

Bestimmung des Borgehaltes in borhaltigen Kohlenstoffilmen (I. G. Young) 211

Bestimmung von Tonmineralien im Boden (D. Schroeder; R. S. Dyal und S. B. Hendricks; O. E. Radczewski und R. Rath; A. H. Beavers und B. L. Larson; F. J. Stevenson, J. D. Marks, J. E. Varner und W. P. Martin) 211

Flammenspektrophotometrische Natrium- und Kaliumbestimmung in Pflanzenextrakten (H. M. Bauserman und R. R. Cerney jr.) 211

Gleichzeitige polarographische Bestimmung kleiner Mengen Zink und Mangan in tierischem Gewebe, Pflanzenmaterial und Bodenproben (G. B. Jones; J. E. Wells und D. P. Hunter) 212

Prinzip und Methoden der farbunabhängigen Trübungsmessung (H.-D. Schultz-Methke) 212

Analyse von Öl-Wasser-Emulsionen (R. P. Harker, J. M. Heaps und J. L. Horner) 213

Trennbarkeit von Kohlenwasserstoffen durch Elutionschromatographie (H. M. Tenney und F. E. Sturgis) 213

Analyse technischer Lösungsmittel sowie von deren Gemischen (F. W. Kerckow; F. R. Duke und G. F. Smith; W. R. Fearon und D. H. Mitchel; F. Buscarons, J. L. Marín und J. Claver) 213

Schnellverfahren zur Analyse eines Gemisches von Butanol, Aceton und Äthanol (J. Sisquella-Argila) 214

Bestimmung von 1,2-Propylenglykol in Äthylenglykol (Ch. B. Jordan und V. O. Hatch) 214

Nachweis pflanzlicher Säuren, wie Oxalsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Citronensäure, Milchsäure und Bernsteinsäure (É. Pichler-Magyar) 215

Seite

Acidimetrische Bestimmung von Calciumlactat (J. Smelik und O. Zeiser) . 215

Chromatographische Bestimmung von Glycerin neben Zuckern in Melasse (K. Sporek und A. F. Williams; A. F. Williams; J. W. B. Erskine, C. R. N. Strouts, G. Walley und W. Lazarus) 216

Colorimetrische Bestimmung von Vinylidencyanid (W. P. Tyler, D. W. Beesing und S. J. Averill) 216

Bestimmung von Naphthalin in Waschöl oder Koksofengas (N. J. Klein und G. W. Struthers) 217

Nachweis von o-Trikresylphosphat (K. Braunsdorf; D. Heuer und M. Rachner; B. Wurzschmitt) 218

Bestimmung von m-Dinitrobenzol in Nitrobenzol (F. G. Angell) 218

Photometrische Kennzeichnung von Gemischen der isomeren Trinitrotoluole (R. Carpignano) 219

Trennung und Nachweis von photographischen Entwicklern (J. H. Pannell und J. E. Luvalle) 219

Bestimmung von C, H und S in Kohlen und in flüssigen Brennstoffen (J. Bertetti) 219

Acetylierung als Hilfsmittel zur Untersuchung der Produkte der Kohlehydrierung (C. W. de Walt jr. und R. A. Glenn) 220

Funktionelle Gruppenanalysen zur Charakterisierung von Kohlehydrierungsprodukten (R. A. Glenn und E. D. Olleman; R. A. Glenn, A. N. Basu, J. S. Wolfarth und M. Katz; M. Katz und R. A. Glenn; R. T. Moore, P. McCutchan und D. A. Young; C. W. de Walt jr. und R. A. Glenn; M. L. Wolfrom, M. Konigsberg und S. Soltzberg) 220

Spektrophotometrische Bestimmung aliphatischer Sulfide in Benzin (S. H. Hastings) 221

Bestimmung der basischen Stickstoffverbindungen in Erdölprodukten (V. Z. Deal, F. T. Weiss und Th. T. White; R. T. Moore, P. McCutchan und D. A. Young; L. Lykken, P. Porter, H. D. Ruliffson und F. D. Tuemmler) 222

Bestimmung des Gehaltes von 4-Methyl-2,6-di-tert.-butylphenol in Schmierölen (E. Poti, L. L. Gent, R. C. Pomatti und H. Levin) 222

Spektrophotometrische Identifizierung von mehrkernigen aromatischen Verbindungen in hochsiedenden Erdölfraktionen (R. Schnurmann, W. F. Maddams und M. C. Barlow; G. G. Wanless, L. T. Eby und J. Rehner jr.) 222

Anwendungen der Ultrarotspektroskopie auf dem Fettgebiet (J. Lecomte) . 223

Bestimmung des Phosphorgehaltes von Lipoiden (W. D. Harris und P. Popat) 223

Isolierung und spektrophotometrische Bestimmung der orange Farbbestandteile von Sudan III (J. F. Christman und G. L. Cunningham) 224

Qualitative Analyse der Gemische von Alkoxysilanen mit Alkoholen und Siliciumtetrachlorid (A. P. Kreškov, V. A. Bork und V. T. Šemjatenkova) 224

Photometrische Bestimmung von nichtionisierbaren Waschmitteln (D. G. Stevenson; J. Oliver und C. Preston) 224

Colorimetrische Bestimmung anionischer Netzmittel (F. J. Loomeijer; G. R. Wallin; F. Karush und M. Sonenberg) 225

Bestimmung des Reinheitsgrades und des Substitutionsgrades von Natriumcarboxymethylcellulose (C. V. Francis; J. D. Reid und G. C. Daul) . . 226

Bestimmung geringer Pentosanmengen in cellulosehaltigen Materialien (T. Abe, K. Matsuzaki, A. Hatano und H. Sobue; R. A. Stillings und B. L. Browning) 226

Seite

Bestimmung des Gesamtzuckergehaltes in Vorhydrolysaten aus Stroh (H. Leopold) 227

Bestimmung der natürlichen Gelbfärbung in Filmen aus rohem Kautschuklatex (G. A. Kidder) 227

Charakterisierung von Leimharzen (D. E. Davis und K. Linke) 228

Ultrarotspektren der Pyrolyseprodukte von plastischen Massen (D. L. Harms; P. F. Kruse jr. und W. B. Wallace) 228

Bestimmung des molaren Verhältnisses von Harnstoff zu Formaldehyd in den Harnstoff-Formaldehydharzen (P. P. Grad und R. J. Dunn; K. Polstorff und H. Z. Meyer; C. P. A. Kappelmeyer) 228

Quantitative Analyse von Polyisoprenen mittels der Ultrarotspektren (E. I. Pokrovskij und M. V. Volkenštejn) 229

Erkennung von Polyoxyalkoholen in Esterpolymerisaten (J. F. Shay, S. Skilling und R. W. Stafford) 229

Identifizierung von Dicarbonsäuren in Esterpolymerisaten (R. W. Stafford, J. F. Shay und R. J. Francel) 230

Silicatgesteine (C. C. Miller und R. A. Chalmers; R. A. Chalmers) 380

Metalle (R. G. Osmond und A. A. Smales; G. C. Clark und E. E. Hale; T. V. Arden, F. H. Burstall, G. R. Davies, J. A. Lewis und R. P. Linstead; P. R. Monk; L. Silverman und W. Gossen; L. P. Pepkowitz und W. C. Judd; J. R. Bishop und H. Liebmann; F. H. Burstall, G. R. Davies, R. P. Linstead und R. A. Wells; H. H. Willard und J. A. Dean; N. E. Gordon jr. und R. M. Jakobs; A. A. R. Wood) 381

Polarographische Mikrobestimmung von Blei und Cadmium in Lithopone (R. J. Manuele und J. P. Sosa) 384

Bestimmung von Spuren Perchlorsäure und Chlorsäure in der Elektrolytschwefelsäure von Bleiakkumulatoren (C. F. Forster) 385

Analyse von Schwefelsäure und sauren Schlämmen aus den Erdölprozessen (F. T. Weiss, J. L. Jungnickel und E. D. Peters) 385

Bestimmung freier Phenole und Kresole in Phenol- und Kresol-Formaldehydharzen und in daraus hergestellten Preßpulvern (J. Haslam, S. M. A. Whettem und G. Newlands; I. M. Kolthoff und F. A. Bovey; S. A. Savitt, A. M. Goldberg und D. F. Othmer) 386

Bestimmung isomerer Xylole (A. Berton; A. Berton; R. T. Vaughn und A. E. Stearn; N. G. Coggeshall) 387

Erdöl (E. A. Pasquinelli; K. Watson und E. F. Nelson; R. L. Hopkins und H. M. Smith; S. Groennings) 388

Untersuchung von synthetischem Kautschuk (F. J. Linnig, J. M. Peterson, D. M. Edwards und W. L. Acherman; A. Arnold, J. Madorsky und L. A. Wood; F. J. Linnig und A. Schneider) 389

Nicotin- und Teerbestimmung in Tabakrauch (M. Staub und H. Furrer; M. Staub und H. Furrer) 390

Pflanzenschutzmittel (K. Kámen; J. T. Craig, P. F. Tryon und W. G. Brown; R. Hill, A. G. Jones und D. E. Palin; J. T. Craig, P. F. Tryon und W. G. Brown; O. T. Aepli, P. A. Munter und J. F. Gall) 390

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Titration von Pharmazeutica in nichtwäßriger Lösung (C. W. Pifer, E. G. Wollish und M. Schmall) 71

Verwendung der Glaselektrode zur p_H-Messung im Apothekenlaboratorium (G. Gleiche) 72

Bestimmung der freien Säure in Trichloräthylen (E. Roth) 72

Seite

Untersuchung von Traubenzuckertabletten (H. Hadorn und R. Jungkunz; R. Jungkunz) 72

Überprüfung der Analytik der p-Aminobenzoesäure (F. Weiss) 73

Gehaltbestimmung der Lösungen von 4-Aminobenzoesäure-β-diäthylaminoester (Novocain, PAD) (F. Weiss) 73

Analytik des 2-(Naphthyl-[1']-methyl)-imidazolins und des Diphenylpiperidinopropans (D. Horn) 73

Sulfonamide (P. L. de Reeder; P. L. de Reeder; H. Wojahn; H. S. Conway; P. L. de Reeder; P. L. de Reeder; P. L. de Reeder; J. S. Faber; L. Török und B. Ringelhann; H. Bräuniger und K. Spangenberg; L. C. Craig; N. Grubhofer) 74

Jodometrische Phenolbestimmung (A. Kossler und E. Penny; O. Siewers) . 143

Gasvolumetrische Bestimmung substituierter Triazine (L. J. Lohr; S. Siggia und L. J. Lohr) 144

Bromometrische Bestimmung verschiedener Thioacetale, Alkylsulfide und Thiolester (B. Gauthier und J. Maillard; B. Gauthier und J. Maillard) . . 144

Nachweis und Bestimmung von Propylthiouracil und ähnlichen Verbindungen (F. Reinhardt) 144

Maßanalytische Bestimmung von 4-Methyl- und 4-Propylthiouracil (H. Wojahn; H. Wojahn; H. Wojahn und E. Wempe; H. Wojahn und E. Wempe) 145

Identifizierung und quantitative Trennung der Glucoside von Digitalis purpurea und lanata (R. Tschesche, G. Grimmer und F. Seehofer) 145

Nachweis und Bestimmung des Lokalanaestheticums Hostacain (A. Häussler und L. Ther) 146

Mikrobestimmungsverfahren für Ketosäuren und andere Carbonylverbindungen (Z. Dische, R. Weil und E. Landsberg; H. C. Liebstein und W. W. Umbreit) 146

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Volumetrische Bestimmung von Sauerstoff und Kohlendioxyd im Blut (G. Illing) 76

Bestimmung von Äthylalkohol im Blut (S. Wehrli; I. Sunshine und R. Nenad; D. W. Kent-Jones und G. Taylor; J. W. Cavett; F. L. Kozelka und C. H. Hine) 76

Mikronachweis flüchtiger Amine (B. Zorn und W. Dihlmann; A. von Wacek und H. Löffler; W. Dihlmann) 77

Papierchromatographische Trennung quaternärer Ammoniumbasen und verwandter Verbindungen in biologischem Material (H. M. Bregoff, E. Roberts und C. C. Delwiche; C. Levine und E. Chargaff) 78

Bestimmung von Aceton in 0,2 ml Blut (J. Z. Rutman) 79

Bestimmung von veresterten und Gesamtfettsäuren im Blut (I. Stern und B. Shapiro) 79

Bestimmung der Acetalphosphatide im Serum (R. Feulgen, W. Boguth und G. Andersen; F. Leupold und H. Büttner; R. Feulgen und H. Grünberg; H. Christl) 80

Bestimmung des Harnstoffs nach der Diacetylmonoximmethode (W. R. Fearon; H. S. Friedman) 80

Percuprimetrische Titration der Eiweißkörper (G. Beck; G. Beck) 147

Gravimetrische Bestimmung von Eiweißkörpern (F. L. Hoch und B. L. Vallee) 148

Seite

Kritische Übersicht über mikroanalytische Methoden zur Bestimmung der Blutplasmaeiweiße (H. B. Salt; A. B. Lerner und G. R. Greenberg; A. B. Lerner, C. P. Barnum und C. J. Watson) 148

Proteinbestimmungen im Serum (A. García-Sánchez; I. Abelin und H. Pfister) 149

Photoelektrische Konzentrationsbestimmung von Serumeiweiß auf Papierelektropherogrammen (M. Wenzel und H. Hanson) 149

Photometrische Mikrobestimmung der γ-Globuline im Liquor cerebrospinalis (A. Saifer und T. Narby) 149

Chromatographische Trennung einheitlicher Eiweißkörper (C. H. W. Hirs, S. Moore und W. H. Stein; C. H. W. Hirs) 150

Papierelektrophorese von Eiweißen (C. L. Harders und J. M. van Mulken; S. C. Sommerfelt; W. Grassmann und K. Hannig; I. Berkeš, D. Dević-Mikac und V. Karas; H. G. Kunkel und A. Tiselius; E. M. Crook, H. Harris, F. Hassan und F. L. Warren; J. Sendroy jr. und L. P. Cecchini; J. Sendroy jr. und L. P. Cecchini; G. Barbagallo-Sangiorgi und A. Caputo; I. Berkeš und V. Karas; I. Berkeš und V. Karas) 150

Blutzucker (T. P. Salo; A. M. Asatoor und E. J. King; S. J. Prokhovnik und J. F. Nelson; V. Kapuscinski und B. Zak; M. Somogyi; A. Nelson) . . . 152

Colorimetrische Mikrozuckerbestimmung (B. Mendel, A. Kemp und D. K. Myers; B. Mendel und M. Bauch; A. Kemp und A. J. M. Kits van Heijningen) 153

Trennung von Glykogen und Galactogen durch Elektrophorese auf Seide (M. Geldmacher-Mallinckrodt und H. Weinland; W. Grassmann und K. Hannig; M. Geldmacher-Mallinckrodt und F. May) 154

Trennung von Chitosamin und Chondrosamin in komplexen Hydrolysaten aus biologischem Material (J. E. Eastoe; S. Moore und W. H. Stein) . . . 156

Colorimetrische Bestimmung von Transferrin im Plasma (S. Ventura und F. Gobbi; S. Ventura und F. Gobbi) 156

Bestimmung von p-Nitrophenol im Harn (D. J. Lawford und D. G. Harvey) 156

Gleichzeitige colorimetrische und biologische Bestimmung von Adrenalin und Noradrenalin (U. S. von Euler und B. Hökfelt; U. S. von Euler und U. Hamberg; D. M. Shepherd und G. B. West) 157

Bestimmung kleiner Mengen Mandelsäure in biologischem Material (F. Bister und J. H. Wolff; F. Bister und J. H. Wolff) 157

Bestimmung von Khellin in biologischen Flüssigkeiten (J. Delphaut und C. Hedel) 158

Quantitative Extraktion von Santonin (H. Fujishita) 158

Cholesterin (S. Pearson, S. Stern und T. H. McGavack; I. MacIntyre und M. Ralston; T. V. Feichtmeir und J. Bergerman; H. H. Brown, A. Zlatkis, B. Zak und A. J. Boyle; E. Obermer und R. Milton) 158

Bestimmung von Ergosterin in der Hefe (W. H. C. Shaw und J. P. Jefferies) 159

Colorimetrische Bestimmung von Benzidin und Benzidinderivaten (P. Engelbertz und E. Babel) 230

Bestimmung von Polyvinylpyrrolidon (G. B. Levy und D. Fergus; H. Campbell und G. Hunter; S. Camozzo und S. dal Zotto) 231

Bestimmung der Antibiotica Aureomycin, Magnamycin und Terramycin (C. N. Sideri und A. Osol) 232

Colorimetrische Bestimmung von Dihydrostreptomycin (G. C. Ashton, M. C. Foster und M. Fatherley) 232

Bestimmung von Kupferspuren in Penicillinnährböden mittels Lösungsspektralanalyse (T. Török und O. Szakács) 233

Seite

Schnellmethode zur Bestimmung von Penicillin (A. Beloff-Chain und F. D. d'Accadia; J. F. Alicino; S. Peat, E. J. Bourne und R. D. Thrower) . . . 233

Colorimetrische Bestimmung von Erythromycin (J. H. Ford, G. C. Prescott, J. W. Hinman und E. L. Caron) 234

Colorimetrische Bestimmung von Framycetin (H. Pénau, E. Saïas, C. Andreetti und J. Ferdet; L. A. Elson und W. T. J. Morgan) 234

Photometrische Bestimmung des Antibioticums Xanthocillin (F. Freude und N. Kaniss; N. Kaniss; R. Beiersdorf) 235

Bestimmung von Prothrombin (R. Biggs) 235

Hämoglobin (E. J.-H. Chu und T. C. Chu; M. C. Creditor; W. G. Karr und F. W. Chronock; E. B. Flink und C. J. Watson) 235

Verteilungschromatographie von Porphyrinen (G. Y. Kennedy; R. E. H. Nicholas und C. Rimington) 236

Qualitative und quantitative Mikrobestimmung von Porphyrinisomeren (R. Kehl und B. Günther; T. C. Chu, A. Green und E. J.-H. Chu) 236

Koproporphyrinbestimmung im Harn (J. Brugsch und F. Kubowitz) . . . 237

Bestimmung der Chinolinsäure (M. Rabinovitz, R. A. Fineberg und D. M. Greenberg) 237

Bestimmungsmethode für Pyrazinamid (W. S. Allen, S. M. Aronovic, L. M. Brancone und J. H. Williams) 237

Bestimmung von Coffein in biologischem Material (J. Axelrod und J. Reichenthal) 238

Bestimmung der Nucleinsäuren in Geweben, Blut und Gehirn (W. C. Schneider; R. Lindigkeit und S. Rapoport) 238

Fluorescenznachweis von 5-Oxytryptamin (Serotonin) (D. M. Shepherd; G. B. West und V. Erspamer; J. B. Jepson und B. J. Stevens; D. M. Shepherd, G. B. West und V. Erspamer) 239

Bestimmung von Kongorot im Serum bei Hämolyse (W. Kromrey) 239

Trennung der fluorescierenden Bestandteile in der Augenfarbe von Insekten (E. Hadorn und A. Kühn; G. Kortüm) 240

Spektrophotometrische Bestimmung von Barbituraten, Verteilung von Veronal im Organismus (S. Goldschmidt, W. Lamprecht und E. Helmreich; W. L. Elvidge; R. F. Stuckey) 240

Sulfhydrylgruppen (W. Stricks, I. M. Kolthoff und N. Tanaka; I. M. Kolthoff, W. Stricks und L. Morren; R. Benesch und R. E. Benesch; W. Stricks, I. M. Kolthoff und N. Tanaka; O. Pihar; L. Jirousek und M. Petráčková; I. M. Kolthoff) 302

Aminosäuren (G. Curzon und J. Giltrow; H. Meyer und E. Riklis; W. Troll und R. K. Cannan; G. Zimmermann; G. Zimmermann; G. Zimmermann; T. H. J. Huisman; W. H. Stein und S. Moore; T. H. J. Huisman; D. Fraser und H. G. Higgins; M. Milletti; J. de Waal und R. Diaz Cadavieco; E. Hiller und F. Zinnert; E. Hiller, F. Zinnert und G. Frese; S. Åkerfeldt; R. A. Boissonas; B. Keil; E. Hiller, F. Zinnert und G. Frese; Th. Wieland und E. Kawerau; D. P. Burma; W. R. Fearon und W. A. Boggust; G. O. Schlütz; V. Ja. Brodskij und I. M. Limarenko; J. Kawamata, T. Takahashi und M. Yachiku; A. C. Bratton und E. K. Marshall; J. P. Zalta und Y. Khouvine; Nelson, McFarlan und Boulet; O. Gerngroß, K. Voß und A. Herfeld; S. Sakaguchi; Dumazert und Poggi; W. Wetzel; K. Hasse und W. Schuhmacher; R. S. Schweet; D. Müting; K. Lang; E. Waldschmidt-Leitz und S. Akabori; M. Bergmann und W. H. Stein; J. J. Carr; S. R. Benedict und J. A. Behre; A. Bolliger; G. R. Hervey; R. W. Bonsnes und H. H. Taussky; E. E. Mandel und F. L. Jones; O. Folin; O. Folin und H. Wu; A. Bolliger; R. W. Bonsnes und H. H. Taussky;

Seite

P. Stelgens, H. Wolf und K. Schreier; P. Stelgens; Towles und Voegtlin; W. Stricks und I. M. Kolthoff; W. Grassmann, H. Hörmann und H. Endres). Mit 1 Textabbildung 305

Kohlenstoffbestimmung in biologischem Material (S. Apelgot und S. Mars; M. Nicloux; S. Apelgot und S. Mars; L. Dontcheff) 392

Bestimmung von radioaktivem Gold in biologischem Material (L. C. Weiss, A. W. Steers und H. M. Bollinger) 393

Bestimmung von Zink mit Dithizon in biologischem Material (H. Wolff). . 393

Bestimmung des Aminostickstoffgehaltes in biologischen Flüssigkeiten (F. Bode; F. Bode, H. J. Hübener, H. Brückner und K. Hoeres; M. G. Sevag, D. B. Lackman und J. Smolens) 394

Bestimmung von Aminostickstoff in intakten Phospholipoiden (C. H. Lea und D. N. Rhodes; S. Moore und W. H. Stein) 394

Bestimmung der spezifischen Aktivität des anorganischen Phosphats im Gewebe (R. Backmann und E. Harbers; C. S. Hanes und F. A. Isherwood) 395

Semimikromethode zur Bestimmung ungesättigter Fettsäuren im Blutserum (H. F. Wiese und A. E. Hansen; W. R. Wilson und A. E. Hansen). . . . 395

Bestimmung von Acetalphosphatiden im Vollblut (F. Leupold, H. Büttner und K. Ranniger; F. Leupold und H. Büttner; R. Feulgen, W. Boguth und G. Andresen) 396

Volumetrische Bestimmung des Blutharnstoffes (E. Giaccio). 396

Bestimmung von Monoäthanolamin in Harn (J. M. Luck und A. Wilcox; F. Sanger) 396

Papierchromatographische Analyse von Lipiden (M. H. Hack; J. R. Baker; E. Baer und M. Kates; G. Brante; C. Levine und E. Chargaff, M. H. Hack; C. S. Hanes und F. A. Isherwood; R. W. Morrison und W. H. Hack). . . 397

Spektrophotometrische Bestimmung von Glyoxal und Methylglyoxal in biologischem Material (J. M. Dechary, E. Kun und H. C. Pitot) 397

Papierchromatographische Bestimmung von Ketosäuren (D. Cavallini und N. Frontali) 398

Bestimmung der Barbiturate in biologischem Material (S. Schenkel, H. Schwartz und D. Posnick) 399

Bestimmung der Radioaktivität von mit ^{35}S markiertem dl-Methionin (J. B. Melchior und A. H. Goldkamp) 399

Papierchromatographische Trennung von Adenosintriphosphat, Adenosindiphosphat und anderen P-Estern im Muskelgewebe (A. Fleckenstein, J. Janke und M. Elke; A. Fleckenstein und E. Gerlach; A. Fleckenstein und J. Janke; L. V. Eggleston und R. Hems) 400

Bestimmung von DDT und DDE in menschlichem Fett (A. M. Mattson, J. T. Spillane, C. Baker und G. W. Pearce; M. S. Schechter, S. B. Soloway, R. A. Hayes und H. Haller; B. Davidow) 400

Adsorption von Evans Blau an Glas und Protein (W. O. Caster, A. B. Simon und W. D. Armstrong). 459

Charakterisierung der Carcinogenität hoch siedender Petroleumprodukte (L. T. Eby, W. Priestley jr., J. Rehner jr. und M. E. Hall; G. G. Wanless, L. T. Eby und J. Rehner jr.; L. T. Eby). 460

Verteilungspapierchromatographie von Hormonen der Steroidreihe (M. Fujisaki, Y. Arai, T. Kon und M. Itoh; A. Zaffaroni, R. B. Burton und E. H. Keutmann) 460

Erkennung und Bestimmung von Steroidsapogeninen (H. A. Walens, A. Turner jr. und M. E. Wall; G. Diaz, A. Zaffaroni, G. Rosenkranz und C. Djerassi) 461

Bestimmung von Ergothionein im Blut (D. B. Melville und R. Lubschez; G. Hunter) 461

Seite

Bestimmung von N-Methyl-2-pyridon-5-carbonamid und n-Methylnicotinamid (W. I. M. Holman) 462

Colorimetrische Bestimmung von Uronsäuren (A. Greuer und C. Neuberg; C. Neuberg und M. Kobel) 463

Bestimmung von Cholesterin im Blutserum (E. Mertens und C. Albers; R. Schönheimer und W. M. Sperry) 463

Bestimmung von basischen Suchtmitteln im Harn (H. Jatzkewitz) 464

5. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Verfahren von Stas-Otto zur Auffindung von Giften (M. Feldstein und N. C. Klendshoj; E. B. Hershberger und S. K. Wolfe) 319

Nachweis von Bleispuren auf Holz, Papier u. ä. (A. Caldas) 319

Toxikologische Analyse einfacher und komplexer Cyanide (S. Bieg) 320

Toxikologische Bestimmung von Strychnin in Organteilen (W. Roth, L. Arrigoni und L. Fischer) 320

Druckfehlerberichtigung 320

Namen- und Sachverzeichnis 465

Aus dem Institut für Silikathüttenkunde der Bergakademie Freiberg/Sachsen
(Direktor: Prof. Dr. Th. Haase).

Die Bestimmung von Cadmium mit Dithizon in Gegenwart geringer Mengen von Nickel und Kobalt.

Von
Armin Petzold und Ingeborg Lange.

(Eingegangen am 9. Dezember 1954.)

Bekanntlich kann man sehr kleine Mengen von Cadmium mit Hilfe von Dithizon neben einer ganzen Anzahl von Schwermetallen bestimmen, wenn gewisse Bedingungen eingehalten werden. Diese Bedingungen bestehen darin, daß man Cadmium aus seignettesalzhaltiger, natronalkalischer Lösung mit Dithizon-Tetrachlorkohlenstoff extrahiert[2]. Auf diese Weise gelingt die Trennung von allen den Metallen, die mit Dithizon nicht reagieren (Fe, Al, Mn, As, Sb, Erdalkalien, Alkalien), sowie von einigen Metallen, die gleichfalls — jedoch unter anderen Umständen — Dithizonate bilden. So bleiben z. B. Blei, Zinn, Wismut und Zink in der wäßrig-alkalischen Lösung zurück, bzw. es können geringe mitextrahierte Zinkmengen durch Ausschütteln mit verdünnter Lauge leicht aus dem Extrakt ausgewaschen werden. Kupfer, Silber und Quecksilber könnten ebenfalls als Dithizonate in die organische Phase übergehen, sie lassen sich aber vorher aus schwach mineralsaurer Lösung bereits entfernen bzw. als komplexe Pyridinrhodanide abtrennen. Von den Metallen, die Dithizonate bilden, stören nur noch Nickel und Kobalt, weil sie unter den angegebenen Bedingungen gleichfalls in Tetrachlorkohlenstoff löslich sind.

Untersucht man die Literatur im Hinblick auf eine geeignete Trennungsmöglichkeit des Cadmiums von diesen beiden Metallen, so wird man eine solche kaum finden.

Im Handbuch der analytischen Chemie[3] wird angegeben, daß Nickel und Kobalt die Cadmiumreaktion verhindern. Als Trennungsmöglichkeit wird zwar die vorherige Extraktion der Pyridinrhodanide beschrieben, jedoch gehen dabei neben Cadmium auch Nickel und Kobalt in das organische Lösungsmittel über, so daß eine Trennung auf diese Weise nicht erzielt werden kann.

Ebensowenig gelingt es, die Dithizonate dieser beiden Metalle zusammen mit denen des Kupfers, Silbers oder Quecksilbers aus saurer Lösung vor der Cadmiumextraktion auszuschütteln.

Nach H. Fischer[1] soll der Cd-*Nachweis* (auf quantitative Verhältnisse wird nicht eingegangen!) neben Kobalt und Nickel bei Zusatz von

Zinn(II)-chlorid gelingen. Die gleiche Angabe findet sich bei B. Lange[1], ohne daß eine nähere Beschreibung des Verfahrens mitgeteilt wird.

Liegen Nickel und / oder Kobalt in der Analysenlösung vor, so zeigen sich empfindliche Störungen der Cadmiumreaktion. Bei Gegenwart von Nickel färbt sich die Tetrachlorkohlenstoffschicht braun, bei Anwesenheit von Kobalt erscheint sie tief weinrot. Eine Bestimmung des Cadmiums läßt sich unter diesen Umständen nicht durchführen.

Will man brauchbare Ergebnisse erzielen, so ist eine Trennung der beiden genannten Metalle vom Cadmium oder eine Tarnung auf komplexchemischer Basis unerläßlich. Da die üblichen Komplexbildner (Wein- und Citronensäure, Cyanide) hier versagen, mußte nach einer anderen Möglichkeit der Maskierung gesucht werden. Diese Möglichkeit bot sich in der Bindung der Metalle an Diacetyldioxim (Dimethylglyoxim). Versetzt man die natronalkalische Analysenflüssigkeit mit wenigen Milliliter einer konzentrierten Lösung von Diacetyldioxim in 2%iger Natronlauge*, so scheidet sich Nickel zunächst als bekannter roter Niederschlag ab, der sich aber in der Lauge unter Umständen mit rotbrauner Farbe teilweise auflösen kann; dies stört aber das weitere Arbeiten nicht. Kobalt bildet von vornherein einen löslichen Innerkomplex von gelbbrauner Farbe. In

Tabelle 1. *Bestimmung von Cadmium neben Kobalt.*

Cd gegeb. µg	Zusatz an Co mg	Cd gef. µg	Cd gegeb. µg	Zusatz an Co mg	Cd gef. µg
20	0,5	22	30	1,0	31
20	2,0	21	30	3,0	30
30	0,2	31	40	0,5	42
30	0,5	31,5	40	2,0	40,5

dieser Form reagieren nun beide Elemente nicht mehr mit Dithizon; sie bleiben beim Ausschütteln mit Dithizon-Tetrachlorkohlenstoff in der wäßrig-alkalischen Schicht zurück. Auf diese Weise läßt sich eine ebenso einfache wie hinreichende Trennung des Cadmiums von kleinen Mengen Nickel und Kobalt erreichen.

Die in Tab. 1 aufgeführten Beleganalysen zeigen, daß sich bei Gegenwart von Kobalt sehr brauchbare Cadmiumwerte ergeben. Im Bereich von etwa 40 µg Cd (dieser soll bekanntlich bei der Dithizonmethode nicht überschritten werden) gelingt selbst bei einem 100fachen Überschuß des Fremd-Ions die Bestimmung des Cadmiums mit guter Genauigkeit.

* Die übliche alkoholische Dimethylglyoximlösung würde sich prinzipiell auch für diese Zwecke eignen, aber durch die Vermischung des Alkohols mit Tetrachlorkohlenstoff beim Extrahieren ergeben sich Abweichungen im Verhalten der Dithizonate in der Prüfflüssigkeit. Es ist schwierig, ständig so gleichartige Arbeitsbedingungen einzuhalten, daß Differenzen vermieden werden.

Neben Nickel ist allerdings die Übereinstimmung der gefundenen und theoretischen Werte nicht ganz so gut, wie aus Tab. 2 hervorgeht. Es zeigen sich mitunter Abweichungen nach oben bis zu etwa 10%, die auf eine geringe Dissoziation des Nickeldiacetyldioximkomplexes hindeuten. Mehr als 0,5 mg Nickel (etwa 10facher Überschuß) verursacht dann einen Abfall der Cadmiumwerte, der möglicherweise auf einen Einschluß von Cadmium im Nickeldiacetyldioximniederschlag zurückzuführen wäre.

Tabelle 2. *Bestimmung von Cadmium neben Nickel.*

Cd gegeb. µg	Zusatz an Ni mg	Cd gef. µg	Cd gegeb. µg	Zusatz an Ni mg	Cd gef. µg
20	0,1	21	40	0,1	41
20	0,2	21,5	40	0,2	42
20	0,3	21	40	0,5	39
30	0,1	32	40	1,0	33
30	0,2	33	40	1,0	30

Tab. 3 bringt noch einige Beleganalysen der Bestimmung von Cadmium bei gleichzeitiger Anwesenheit von Nickel und Kobalt. Die Genauigkeit der Bestimmungen kann zweifellos als hinreichend angesehen werden.

Für die quantitative Bestimmung kleiner Cadmiummengen mit Dithizon neben mäßigen Mengen an Nickel und Kobalt kann folgende Vorschrift, nach der wir bei unseren Untersuchungen gearbeitet haben, empfohlen werden.

Tabelle 3. *Bestimmung von Cadmium neben Nickel und Kobalt.*

Cd gegeb. µg	Zusatz an Ni mg	Zusatz an Co mg	Cd gef. µg
20	0,05	0,05	21
30	0,1	0,1	33
30	0,1	0,5	32
30	0,5	0,1	34
40	0,2	0,2	42

Die neutrale oder schwach saure Cadmiumsalzlösung, die höchstens 50 µg Cd^{++} enthalten soll, wird mit 10 ml einer konzentrierten Lösung von Diacetyldioxim in 2%iger Natronlauge versetzt und das der nunmehr vorliegenden Flüssigkeitsmenge entsprechende Volumen 10%ige Natronlauge zugefügt. Die Lösung ist dann etwa 5–6%ig an NaOH. Man schüttelt nun mit kleinen Anteilen von Dithizon-Tetrachlorkohlenstoff mehrere Male aus, bis der Extrakt nicht mehr rot erscheint oder (bei Anwesenheit größerer Mengen von Nickel) bräunlich wird*. In der Regel genügen bei etwa 40 µg Cd drei bis vier Extraktionen. Die vereinigten Auszüge werden solange mit wenig 2%iger Natronlauge gewaschen, bis diese farblos bleibt, darauf

* Über die Erkennung des Endpunktes bei Anwesenheit von Zink siehe die Arbeiten von H. Fischer u. Mitarb.[1, 2].

wird einmal mit Wasser nachgewaschen. Dann wird das Dithizonat durch Zugabe von einigen Milliliter 2 n Salzsäure zersetzt, wobei die rote Farbe der Tetrachlorkohlenstoffschicht nach Grün umschlägt (freies Dithizon). Die Dithizonlösung wird abgetrennt, im Meßkölbchen mit reinem Tetrachlorkohlenstoff aufgefüllt und colorimetriert*.

Bei Gegenwart störender Metalle (Zn, Cu, Hg, Pb, Sn, Bi, Ag) wird nach der Vorschrift verfahren, die H. Fischer u. G. Leopoldi[2] angegeben haben.

Literatur.

[1] Fischer, H.: Angew. Chem. **46**, 442 (1933); **50**, 919 (1937); vgl. diese Z. **96**, 128 (1934). — [2] Fischer, H., and G. Leopodi: Mikrochim. Acta **1**, 30 (1937); vgl. diese Z. **118**, 432 (1939/40). — [3] Fresenius-Jander: Handbuch der analytischen Chemie, Band IIb, S. 302. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1945. — [4] Lange, B.: Kolorimetrische Analyse, 4. Aufl., S. 149 (1952).

Dr. Armin Petzold, Freiberg (Sa.), Bahnhofstr. 66.

Aus dem Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart, und dem anorganisch-chemischen Institut der Universität, Münster.

Beiträge zur Chemie der Elemente Niob und Tantal XV.**

Die spektralanalytische Bestimmung kleiner Zinngehalte in Niob(V)-oxyd-Präparaten.

Von

Gottfried Holdt und Harald Schäfer.

Mit 6 Textabbildungen.

(Eingegangen am 24. Januar 1955.)

Die spektralanalytische Bestimmung von Niob und Tantal im Gemisch ihrer Oxyde ist schon von Breckpot u. Creffier[1, 2], sowie von Herman[3] untersucht worden. Im Zusammenhang mit der Reindarstellung von Niobpräparaten[7] wird in der hier vorgelegten Abhandlung die Bestimmung von 0,001—3% SnO_2 in Nb_2O_5-Proben beschrieben. Bei dieser Untersuchung wurden einige Beobachtungen über die zwischen der Oxydprobe und der Kohleelektrode stattfindenden chemischen Reaktionen gemacht, die vielleicht allgemeiner von Bedeutung sind. Sie sind für die Genauigkeit der Analysen und für die Wahl der Arbeitsbedingungen wesentlich.

* Bei unseren Untersuchungen haben wir auf 50 ml aufgefüllt. Die colorimetrische Bestimmung wurde mit dem Pulfrich-Photometer, Filter S 61 (Zeiss-Jena) durchgeführt.

** Mitteilung XIV: H. Schäfer u. M. Jori[8].

A. Die benutzten Substanzen.

Niob(V)-oxyd. Ein käufliches Präparat wurde im Einschlußrohr mit Tetrachlorkohlenstoff in das Pentachlorid verwandelt, das anschließend im Vakuum sublimiert wurde. Das Sublimat wurde nochmals im Einschlußrohr mit Tetrachlorkohlenstoff erhitzt und das Chlorid abermals im Vakuum sublimiert. Durch diese Arbeitsgänge werden leichtflüchtige Chloride ($TiCl_4$, $SnCl_4$) weitgehend entfernt. Durch Hydrolyse des Pentachlorids und Glühen bei 900° C erhielt man ein Nb_2O_5-Präparat, das noch 1% Ta_2O_5, < 0,001% TiO_2 und < 0,001% SnO_2 enthielt[7].

Zinnhaltige Niob(V)-oxyd-Präparate. Das wie oben hergestellte, sublimierte Niob(V)-chlorid wurde in einer möglichst kleinen Menge konzentrierter Salzsäure gelöst und mit der berechneten Menge einer Zinn(IV)-chloridlösung versetzt. Dann wurde die Lösung in einer Porzellanschale ammoniakalisch gemacht und eingedampft. Der Rückstand wurde bei 900° C geglüht und dann gepulvert. Man erhielt so Präparate, in denen der Zinngehalt gleichmäßig verteilt war. Allerdings besteht bei dieser Art der Probenherstellung — insbesondere wenn viel HCl verwendet wird — die Gefahr, daß sich ein Teil des Zinns verflüchtigt*. Bei höheren Ansprüchen an die Genauigkeit wird man die Testproben noch chemisch analysieren müssen.

Germanium(IV)-oxyd und *Blei(II)-oxyd* wurden als reinste, käufliche Präparate verwendet.

Kohlepulver. Spektralkohle (Ringsdorff, RW-Spektral II) wurde im Achatmörser fein zerrieben.

B. Die apparative Einrichtung.

Die Verdampfung erfolgte regelmäßig aus der Kohlekathode (Spektralkohlen Ringsdorff, RW-Spektral II). Der Spektrograph hatte eine mittlere Dispersion (Zeiß, Q24). Alle Aufnahmen wurden auf 9 × 24 cm große Spektralplatten (450; blau, Perutz) gemacht. Zur Photometrierung diente das Spektrallinienphotometer von Zeiß. Unter Beachtung dieser apparativen Gegebenheiten erfolgte die Auswahl der Spektrallinien. Zur Orientierung diente das Eisenspektrum. Die Nb-Linien sind nach Messungen von Meggers u. King[6] angegeben. Die übrigen Angaben erfolgten nach Kayser u. Ritschl[5].

C. Der zeitliche Verlauf bei der Verdampfung aus der Kohlekathode und die dabei stattfindenden chemischen Vorgänge.

Niob(V)-oxydproben können aus der Anode bei hinreichender Stromstärke vollständig verdampft werden. Größer ist die Empfindlichkeit der Zinnbestimmung jedoch bei Verdampfung aus der Kathode. Außerdem wird das Kathodenende so auf der Mitte einer Zwischenblende abgebildet, daß auch der vor der Kathode auftretende Anreicherungseffekt ausgenutzt wird.

Der zeitliche Verlauf der Verdampfung wurde mit Hilfe von „Fahrspektren" (kontinuierlich bewegte Platte) untersucht.

Versuchsbedingungen. Zum Füllen der Kohlekathode dienten 12 mg eines Nb_2O_5-Präparats mit 0,1% SnO_2, die mit 12 mg Kohlepulver fein verrieben worden waren. Dieses Pulver wurde fest in die Bohrung der Kohle gestopft. Die Bogenlänge betrug stets 4 mm bei einem Bogenstrom von 5 bis 6 A. Der Spalt des Spektrographen war 0,015 mm breit. Die Platte wurde stetig mit einer Geschwindigkeit von 8 mm/min bewegt, was bei einer Spalthöhe von 0,7 mm einer Belichtungsdauer von rund

* Wahrscheinlich unterbleiben Zinnverluste, wenn der durch Ammoniakzusatz erzeugte Niederschlag abfiltriert, chloridfrei gewaschen und erst dann geglüht wird.

5 sec entspricht. Die mit Substanz gefüllte Strecke der Kohle war so lang, daß nach der Aufnahme noch reichlich Substanz in Reserve lag (Füllhöhe etwa 9 mm). Bei den Kohleelektroden war der Abbrand klein gegen die Länge. Der Wärmeübergang von der Elektrode zur Halterung blieb ohne Einfluß, was durch Variation der Elektrodenlänge besonders geprüft wurde.

Verdampft man aus einer Kathode mit flachem Zapfen (Maße vgl. Abb. 1a), so beobachtet man vier verschiedene Erscheinungen:

1. Beim Zünden des Bogens versprüht regelmäßig etwas Substanz. Da diese im Bogen verdampft, wird die Intensität der Nioblinien erheblich, aber nicht reproduzierbar verstärkt. Dieses Versprühen während des Bruchteils einer Sekunde kommt auf der Abb. 2 nicht zum Ausdruck, weil das Fahrspektrum die ersten 5 sec nicht richtig wiedergibt.

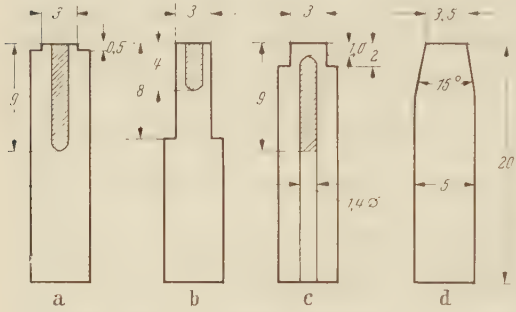


Abb. 1. *Elektrodenformen.* Maße in Millimeter. a, b, c. Substanzträger (Kathode). Alle Bohrungen haben 1,4 mm Durchmesser. d: Gegenelektrode.

2. Die Intensität der Nioblinien sinkt in der ersten Minute stark ab (Abb. 2; $\alpha \rightarrow \beta$).

Dasselbe gilt für die Intensität der Zinnlinien.

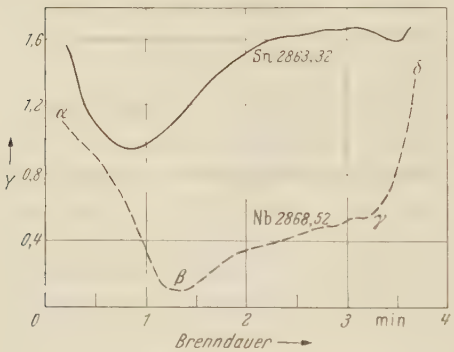


Abb. 2. *Fahrspektrum.* Kathodenform wie Abb. 1a 0,1% SnO_2 in Nb_2O_5.

3. Von rund der ersten bis zur dritten Minute nimmt die Intensität der Niob- und der Zinnlinien etwa *gleichlaufend* zu (Abb. 2; $\beta \rightarrow \gamma$). Dieser Zeitabschnitt ist für die Analyse geeignet. Das Bild der auf einen Schirm vergrößert projezierten Kathode zeigt, daß in dieser Periode eine klare, ruhige Schmelze in der Kohlebohrung steht (Abb. 3). Es fehlt der kathodische Brennfleck; die Schmelze zeigt ein gleichmäßiges, schwaches Leuchten. Schwankungen von Strom und Spannung verschwinden. So weit uns bekannt, treten die gleichen Erscheinungen nur noch bei Tantal auf.

4. Schließlich steigt die Niobintensität plötzlich steil an (Abb. 2; $\gamma \rightarrow \vartheta$). Gleichzeitig hiermit findet eine *Verbreiterung der Schmelzperle* und

zum Teil sogar (Elektrodenform nach Abb. 1b) ein *Überfließen* der Schmelze statt („Benetzungseffekt").

Der „Benetzungseffekt" rührt daher, daß die Kohle schneller abbrennt, als die in der Bohrung stehende Schmelze verdampft. Verwendet man daher eine dünnere Kohlewandung („langer Zapfen", Abb. 1b), so tritt der „Benetzungseffekt" wegen des schnelleren Abbrands der Kohlewand schon viel früher auf. Das für die Analyse geeignete Kurvenstück $\beta - \gamma$ wird dadurch in unerwünschter Weise verkürzt. Der Übergang von β zu γ dauert nur etwa 30 sec.

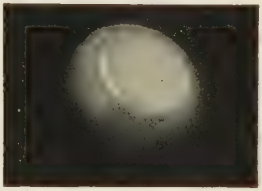


Abb. 3. In der Bohrung der Kathode steht eine klare Schmelze. Die Aufnahme wurde beim Beginn des Benetzungseffekts gemacht.

Die beobachteten Effekte 2 und 4 führen wir auf chemische Vorgänge zurück:

Effekt 2. Niob(V)-oxyd wird mit Kohle reduziert (über NbO_2, NbO bis Nb) und schließlich in Carbid verwandelt. Da die Flüchtigkeit des Carbids kleiner ist, als die des Pentoxyds, sinkt die Intensität der Nioblinien stark ab, bis diese Reaktion beendet ist.

Effekt 1 stellt die Umkehrung von 2 dar. Wegen des Abbrands der Kohlewandung gelangt Schmelze aus dem reduzierenden Bereich der Bogenatmosphäre und durch Oxydation mit Luftsauerstoff entsteht das leichter flüchtige Niobpentoxyd.

Diese Vorstellungen sind dadurch belegt, daß DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen der in der Kohlebohrung geschmolzenen Substanz das NbC-Diagramm aufweisen, während die vom *äußeren* Rand der Kohleelektrode nach dem „Benetzungseffekt" entnommene, weiße Substanz das Röntgendiagramm von Nb_2O_5 (in der sogenannten H-Modifikation) liefert. Erwartungsgemäß ergab sich weiter, daß der auf die Reduktion zurückgeführte Abfall $\alpha - \beta$ stark abgeschwächt wird, wenn nicht Nb_2O_5 sondern Nb-Metall angewendet wird.

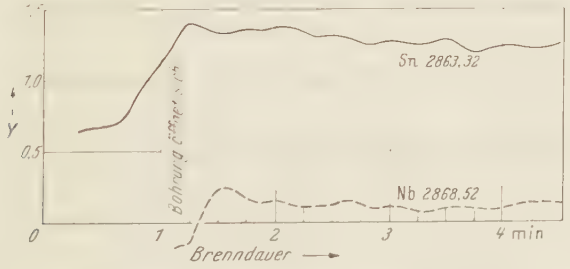


Abb. 4. *Fahrspektrum.* Kathode mit „geschlossener Bohrung" (Abb. 1c). 0,1% SnO_2 in Nb_2O_5.

Geht man zu Elektroden mit oben *„geschlossener Bohrung"* (Elektrodenform nach Abb. 1c) über, die von unten her mit der Niob(V)-oxyd-Kohlemischung gefüllt werden, so unterbleibt das Versprühen der Substanz (Effekt 1). Auch der Übergang des Niob(V)-oxyds zum Carbid

kommt im Spektrum nicht mehr zum Ausdruck. Diese Reaktion hat bereits ihr Ende erreicht, wenn die Kohle soweit abgebrannt ist, daß die Bohrung sich öffnet (vgl. Abb. 4, S. 7).

Im Gegensatz zum Niob erscheint das Zinn regelmäßig im Spektrum, *ehe* die Bohrung der Kohle offen ist. Offenbar diffundiert das Zinn als gasförmiges Metall oder Monoxyd durch die Wand der Kohleelektrode.

Die Arbeitsweise mit der „geschlossenen Bohrung" haben wir bei den folgenden Messungen vorgezogen. Die Abb. 4 zeigt ein entsprechendes Fahrspektrum. Die *Y*-Werte für Nb und Sn laufen über etwa 3 min parallel. Der Benetzungseffekt wurde im abgebildeten Falle nicht abgewartet.

D. Variation des Zinngehalts.

1. Zusammensetzung der Präparate.

Über die Zusammensetzung der Proben für die dann folgenden Spektralanalysen gibt die Tab. 1 Auskunft.

Tabelle 1. *Zusammensetzung der Proben*.*

Eingewogene Ausgangssubstanzen in mg Niob(V)-Oxyd mit den SnO_2-Gehalten				Zusammensetzung der Gemenge in mg		C	Proben
9,77%	1,09%	0,10%	0,001%	SnO_2	Nb_2O_5	$\frac{SnO_2}{Nb_2O_5} \cdot 100$	Nr.
100,0	—	—	218,8	9,77	309,0	3,16	1
—	200,0	—	20,2	2,18	218,0	1,00	2
—	45,4	—	111,6	$0{,}49_5$	156,5	$0{,}31_6$	3
—	—	250,0	—	0,250	249,8	0,10	4
—	—	75,0	162,2	0,075	237,2	0,0316	5
—	—	23,7	213,5	0,0237	237,2	0,0100	6
—	—	7,5	229,7	0,0075	237,2	0,00316	7
—	—	2,4	234,8	0,0024	237,2	0,00100	8
—	—	0,8	236,4	0,0008	237,2	0,00032	9

Bei dieser Mischungsreihe wurden 0,1 Gew.% GeO_2 und 0,1 Gew.% PbO (bezogen auf die Summe der Oxyde) zugesetzt.

2. Arbeitsvorschrift für die Zinnbestimmung in Niobpräparaten.

a) Zur Aufnahme der Spektren diente der Zeiß-Quarzspektrograph Q 24. Die Einstellung erfolgte mit Zwischenabbildung der Lichtquelle (Zeißvorschrift „Mess 266/III"). Das Kathodenende wurde dabei auf die Mitte einer rechteckigen Zwischenblende von 5 mm Höhe und 14 mm Breite abgebildet. Die Spaltbreite wurde mit 0,015 mm gewählt. Alle Analysenlinien waren dann mindestens um eine Spaltbreite von Störlinien entfernt. Die Photometrierung war so noch mit guter Genauigkeit möglich.

* Alle Gewichte wurden auf Zehntelmilligramme abgerundet. Die Proben 5–9 wurden durch *stufenweise* Verdünnung aus Nr. 4 hergestellt. Die Oxydgemische wurden zur Analyse mit der gleichen Gewichtsmenge Kohlepulver feinst verrieben. Besondere Bezugssubstanzen (PbO, GeO_2) wurden gemeinsam mit der Kohle eingeführt.

b) Die unten befindliche Kathode hatte die beschriebene „geschlossene Bohrung“ (Abb. 1c). Wesentlich war für die Analysengenauigkeit, daß genau zentrisch gebohrt wurde. Die Anodenform (Abb. 1d) wurde derjenigen nachgebildet, die sich in der konstanten Verdampfungsperiode einstellt.

Bei dieser Kathode trat kurz nach dem Öffnen der Bohrung eine deutlich sprunghafte Änderung im Bogenmechanismus ein: der anfänglich wandernde kathodische Brennfleck verschwand plötzlich und machte der früher (Abschnitt C, 3) beschriebenen Erscheinung Platz.

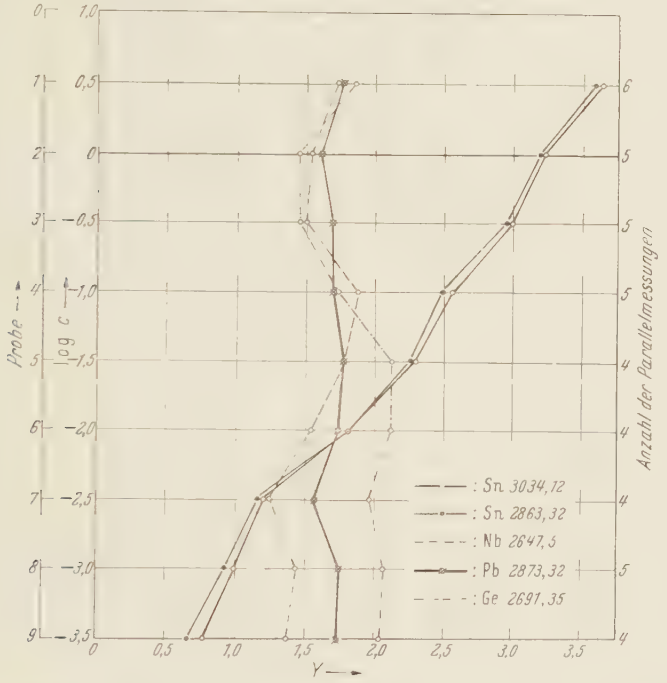


Abb. 5. *Verdünnungsreihe.* SnO_2 in Nb_2O_5 mit je 0,1% PbO und 0,1% GeO_2. $c = \frac{\text{mg } SnO_2}{\text{mg } Nb_2O_5} \cdot 100$

c) Der Elektrodenabstand betrug 4 mm. Er wurde während des ganzen Brandes (mittels optischer Kontrolle) durch entsprechende Nachstellung auf mindestens 5% eingehalten.

d) Die Substanz wurde im Gewichtsverhältnis 1:1 mit Kohle verrieben. Davon wurden 24 mg fest in die Kathode gestopft. Die sich so ergebende Füllungslänge reichte auch bei 5 min dauernder Verdampfung aus, um ein Absinken der Intensität der Zinnlinien zu vermeiden.

e) Die Stromstärke wurde während der Aufnahme konstant auf 6 A gehalten. Der Strom wies bei konstantem Vorwiderstand bisweilen einen geringfügigen Gang auf; der Einfluß dieser Erscheinung auf die Genauigkeit war nur gering und ist im einzelnen nicht untersucht worden. Bei einem Strom von 6 A und der verwendeten Anodenform befand sich der Bogen kurz vor dem Zischen.

f) Die Belichtung begann 30 sec nach dem Verschwinden des kathodischen Brennflecks (vgl. b), was sich durch einen ruckartigen, geringfügigen Stromanstieg bemerkbar machte und dauerte 60 sec. Zur Ermittelung der wahren Linienintensitäten über die jeweilige Schwärzungskurve und zur Photometrierung im günstigen Schwärzungsbereich wurde ein geeichtes 6-Stufenfilter verwendet. Die mittlere Untergrundschwärzung lag bei unseren Arbeitsbedingungen in der ungeschwächten Stufe bei 0,2 S.

3. Ergebnisse.

Die Abb. 5 (S. 9) bringt die gemessenen Intensitätswerte bei Untersuchung von Präparaten mit steigenden Zinngehalten. Die Messungen wurden mit 2 Zinnlinien von nahe gleicher Intensität vorgenommen. Jeder Meßpunkt ist der Mittelwert von etwa 5 voneinander unabhängigen Aufnahmen. Im $\log c/Y$-Diagramm besteht zwischen 3 und 0,001% SnO_2 gradlinige Tendenz. Bei noch kleineren zugesetzten Sn-Gehalten verläuft die Sn-Kurve parallel zur Ordinate, d. h. es macht sich bemerkbar, daß die Grundsubstanz noch etwa 10^{-4}% SnO_2 enthält.

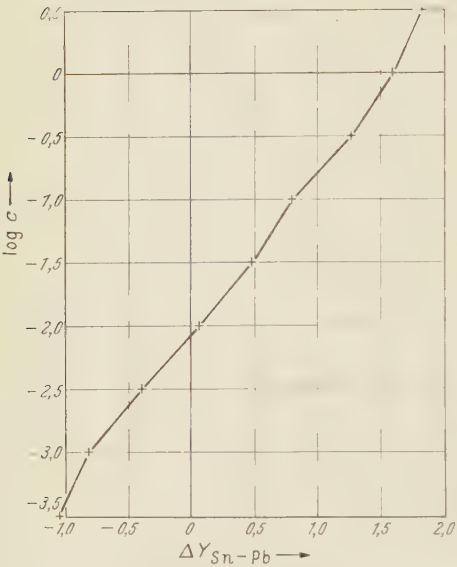


Abb. 6. Eichkurve zur SnO_2-Bestimmung in Nb_2O_5-Präparaten gegen Pb als Bezugsgröße. $c = \frac{\text{mg } SnO_2}{\text{mg } Nb_2O_5} \cdot 100$. Sn 2863,32, Pb 2873,32.

Die Intensität der Niob- und der Germaniumlinien war größeren Schwankungen unterworfen. Dagegen war die Intensität der Bleilinie als Bezugsgröße geeignet. Man erhält damit die auf der Abb. 6 dargestellten Ergebnisse. Wie hieraus zu ersehen ist, kann Zinn so zwischen 0,001 und 3% SnO_2 recht gut bestimmt werden.

Der Fehler der Einzelmessung liegt im genannten Konzentrationsbereich bei 20%. Über eine generelle Möglichkeit zur Verminderung der Analysenfehler wurde kürzlich berichtet[4].

Zusammenfassung.

Bei der Zinnbestimmung in Nb_2O_5-Proben wird aus der Kohlekathode verdampft. Mit fortschreitender Verdampfungszeit sinkt zunächst die Intensität der Nioblinien stark ab, dann folgt ein Zeitabschnitt mit gleichmäßiger Verdampfung von Sn und Nb und schließlich nimmt die Intensität der Nioblinien wieder stark zu. Abfall und Anstieg der Niob-

verdampfung sind durch chemische Vorgänge bedingt. In der Anfangsperiode geht Nb_2O_5 in das schwerer flüchtige NbC über. Der umgekehrte Vorgang findet in der Endperiode statt. Hier verbreitert sich die Schmelzperle und durch Oxydation mit Luftsauerstoff entsteht das leichter flüchtige Nb_2O_5 zurück.

Zur Analyse ist nur der mittlere Zeitabschnitt verwendbar. Vorteilhaft ist die Zumischung von Pb (0,1% PbO) als Bezugselement und die Verwendung der Linien 2863,32 (Sn) und 2873,32 (Pb). SnO_2-Gehalte zwischen 0,001 und 3% sind gut erfaßbar.

Literatur.

[1] Breckpot, R., et J. Creffier: Ann. Soc. sci. Bruxelles, Sér. I, **57**, 290 (1937). — [2] Creffier, J.: Natuurwetensch. Tijdschr. **20**, 63 (1939). — [3] Herman, P.: Spectrochim. Acta **3**, 389 (1948). — [4] Holdt, G., u. H. Schäfer: Z. Naturforsch. **9b**, 506 (1954). — [5] Kayser, H., u. R. Ritschl: Tab. der Hauptlinien der Linienspektren aller Elemente. Berlin 1939. — [6] Meggers, W. F., and A. S. King: J. Res. nat. Bur. Standards **16**, 385 (1936). — [7] Schäfer, H., L. Bayer u. C. Pietruck: Z. anorg. allg. Chem. **266**, 140 (1951). — [8] Schäfer, H., u. M. Jori: Z. anorg. allg. Chem. **277**, 341 (1954).

Prof. Dr. H. Schäfer, Münster (Westf.), Hindenburgplatz 55.

Aus dem Institut für Tierernährungslehre an der Landw. Hochschule Hohenheim (Direktor: Prof. Dr. Dr. W. Wöhlbier).

Bestimmung von Jod in schwer aufschließbaren (getrockneten) biologischen Substanzen.

Von

W. Oelschläger.

Mit 1 Textabbildung.

(Eingegangen am 28. Januar 1955.)

Trotz einer sehr großen Anzahl von Veröffentlichungen über die Mikrojodbestimmung wird immer wieder hierüber und besonders auch über die widerspruchsvollen Ergebnisse der Bestimmung berichtet. Dies zeigt die methodischen Schwierigkeiten, die bei der quantitativen Erfassung der meist sehr geringen Jodgehalte in biologischen Substanzen auftreten. Auf Grund vieler Versuche und einiger hundert Jodanalysen in verschiedenen biologischen Substanzen ergab sich, daß die bisherigen Analysenmethoden zu keinen genauen Ergebnissen führen, und zwar hauptsächlich deshalb, weil dem Aufschluß der Probe nicht die notwendige Aufmerksamkeit geschenkt wird.

Die trockene, stark alkalische Veraschung nach von Fellenberg[3] lieferte wie bei vielen anderen Autoren trotz variierender Gehalte an Alkali und verschiedener Veraschungstemperaturen stets schwankende und zu niedrige Ergebnisse. Es ist unmöglich, die Veraschung so durchzuführen, daß Jodverluste mit Sicherheit vermieden werden. Bei der Untersuchung relativ stark jodhaltiger Substanzen (Meeralgen und tanghaltige Futtermittel) erhielt Stettbacher[8] Jodverluste von durchschnittlich 15%, die er bei der Berechnung als Korrektur berücksichtigt. Bei der Untersuchung wenig Jod enthaltender Stoffe beobachteten wir noch bedeutend höhere Jodverluste. Doering[2] gibt eine Methode an, deren Prinzip der alte Cariussche Aufschluß mit rauchender Salpetersäure unter Zusatz von Silbernitrat im Bombenrohr ist. Nach Wilmanns[10] ist diese Methode für biologische Substanzen nicht zu gebrauchen. Auch bei dem nassen Aufschluß mittels Schwefelsäure und Perhydrol nach Pfeiffer[6] ergaben sich, wie bei einigen anderen Autoren, keine annehmbaren Ergebnisse. Unter Berücksichtigung unten aufgeführter Punkte bewährte sich als bestes Oxydationsmittel auch für schwer aufschließbare biologische Substanzen die Chromschwefelsäure. Diese wurde erstmalig von Leipert[5] für die Mikrojodanalyse angewandt. Später wurde dessen Methode insbesondere von Sturm[9] und Wilmanns[10] genauer untersucht und verbessert. Die meisten klinischen Joduntersuchungen werden heute nach dieser verbesserten Methode durchgeführt.

Die biologische Substanz wird hierbei mit Chromschwefelsäure unter Zusatz einer kleinen Menge Cer(IV)-sulfat als Katalysator[7] zerstört. Gleichzeitig werden die in der Analysenprobe enthaltenen Jodverbindungen zu nichtflüchtiger Jodsäure oxydiert. Hierauf reduziert man in einer geschlossenen Apparatur Jodat durch Zutropfen von Arsenit zu elementarem Jod und treibt dieses mittels Wasserdampf und CO_2 in alkalische Vorlagen über, in welchen es schließlich entweder titrimetrisch nach Winkler oder colorimetrisch bestimmt wird. Bei der Titration kommt Jod gemäß der Umsetzung zwischen Jodsäure und Jodwasserstoffsäure als 6fache Menge zur Bestimmung.

Die bisherigen Analysenvorschriften beschränken sich in der Hauptsache auf die Untersuchungen flüssiger biologischer Substanzen (Gesamtblut, Serum, Harn). Infolge feinster Verteilung der darin enthaltenen organischen Stoffe gelingt die Oxydation mit Chromschwefelsäure relativ gut. Bei festen biologischen Stoffen (Futtermitteln, Trockenblut usw.) wurde jedoch trotz eines Überschusses an Chromsäure nur ein geringer Teil bzw. kein Jod wiedergefunden. Der Aufschluß war unvollständig, da ungesättigte organische Verbindungen und bei fettreichen Proben außerdem Fettsäuren in die Vorlagen destillierten. Ferner trat bei der Titration an Stelle einer rein blauen Jodstärkefärbung, wie diese nach untenstehender Vorschrift erhalten wird, stets eine bläulichrote auf.

Folgende Punkte sind nunmehr bei der Veraschung schwer oxydierbarer Substanzen zu berücksichtigen:

1. An Stelle der offenen Veraschung ist es erforderlich, den Teil des Aufschlusses, der mit großer Wärmetönung vonstatten geht, mit Rückflußkühler durchzuführen, da sonst organische Restverbindungen Jod binden und dadurch Verluste eintreten.

2. Eine zu schwache Reaktion durch zu langsame Zugabe von Chromsäure bzw. konz. Schwefelsäure ist zu vermeiden, da sonst die Verbrennung der organischen Substanz zu unvollständig wird. Andererseits darf die Reaktion nur so stark sein, daß im Rückflußkühler sämtlicher sich bildender Wasserdampf kondensiert wird. Dadurch wird das insbesondere zu Anfang der Reaktion flüchtige Jod wieder in den Aufschlußkolben zurückgeführt. Während der Zugabe der beiden Säuren muß hin und wieder umgeschüttelt werden, um dadurch eine plötzlich einsetzende, zu heftige Reaktion zu verhindern.

3. Der bis jetzt durchgeführte Aufschluß ist einwandfrei, wenn ein Überschuß von Chromsäureanhydrid in Form eines Bodensatzes und eines roten Schaums, der auf der Lösung schwimmt, vorhanden ist. Der Aufschluß ist jedoch unbrauchbar, wenn die Lösung rein grün gefärbt ist.

4. Um die im Aufschluß noch enthaltenen reduzierenden Bestandteile zu oxydieren, hat es sich als sehr wesentlich erwiesen, daß man den Aufschluß weitere 4—6 Std unter gelegentlichem Umschütteln auf ein lebhaft siedendes Wasserbad stellt. Andernfalls wird bei dem folgenden Kochen Cr^{VI} bereits vor der quantitativen Oxydation der organischen Produkte thermisch zu Cr^{III} zersetzt. Dadurch führen die noch anwesenden Restverbindungen zu beachtlichen Jodverlusten. – Das folgende Kochen des Aufschlusses geht nunmehr wesentlich ruhiger vonstatten.

5. Die bräunlichgrüne Flüssigkeit wird hierauf unter gelegentlichem Umschütteln etwa 20—30 min unter Rückfluß gekocht, wobei die Farbe in dunkel- bis blaugrün übergeht. Der Bunsenbrenner sollte etwa zu $^2/_3$ geöffnet sein. Eine zu starke Flamme ist zu vermeiden, da sonst die Gefahr besteht, daß sich Chromoxyd vor Beendigung des Aufschlusses bildet. Dies kann zu sehr heftigen und nahezu explosionsartigen Siedeverzügen führen.

6. Nach Abnehmen des Kühlers kocht man den Aufschluß solange, bis in der nun viscoser werdenden Lösung dicke weiße Nebel von SO_3 auftreten. Der Bunsenbrenner wird zur Verhütung von Chromoxydbildung sofort entfernt.

Die empfindlichste Bestimmung des nach der Destillation erhaltenen Jods ist neben der titrimetrischen nach Winkler die colorimetrische mit Cer(IV)-sulfat[1]. Dabei beschleunigt Jod katalytisch die Reduktion der gelben Ce^{VI}-Lösung zur farblosen Ce^{III}-Lösung durch arsenige Säure.

Es ist zu beachten, daß durch geringe Temperaturerhöhung der Ce^{IV}-Lösung die Dissoziation bzw. der Farbton verstärkt wird. Außerdem ist Cer(IV)-sulfat in wäßriger Lösung nicht beständig[4], da das Oxydationspotential des Cer(IV)-Ions größer ist als das des Sauerstoffs. Die Lösung verhält sich demnach so, als wenn sie an Sauerstoff übersättigt wäre. Schließlich wirken bereits kleine Mengen Fremdsalze (z. B. Kaliumsulfat) etwas verzögernd auf die Reaktion. Aus diesen Gründen müssen die Versuchsbedingungen absolut konstant gehalten werden. Bei jeder Ableseperiode ist eine neue Eichkurve anzulegen.

Als Beispiel soll die Ausführung der Jodbestimmung in Heu erläutert werden.

Jodbestimmung in Heu.

I. *Reagentien.* Für sämtliche wäßrige Lösungen wird bidestilliertes Wasser verwandt, wobei zur Bindung des im destill. Wasser u. U. vorhandenen Jods etwas Alkali zugesetzt wird.

Chromsäurelösung. In 150 ml Wasser werden 250 g Chromsäureanhydrid gelöst. Die Lösung ist kalt gesättigt an Chromsäure.

Reduktionslösung. 500 ml 16%ige Kaliumcarbonatlösung werden zum Sieden erhitzt. Hierin löst man 50 g Arsenik unter Umrühren auf.

Standardlösung. Man löst 0,1308 g Kaliumjodid im 1000 ml-Meßkolben mit Wasser, setzt 2 ml obiger Kaliumcarbonatlösung zu und füllt mit Wasser bis zur Marke auf. 1 ml enthält 100 μg J. Von dieser Lösung pipettiert man für den Gebrauch 10 ml in einen 100 ml-Meßkolben und füllt mit Wasser bis zur Marke auf (1 ml entspricht 10 μg J).

0,002 n Natriumthiosulfatlösung wird täglich aus einer 0,1 n Lösung hergestellt und gegen die Standardjodlösung eingestellt. Hierzu werden 10- oder 20 μg Jod entnommen und mit der 0,002 n Thiosulfatlösung titriert.

Cer(IV)-sulfatlösung. Man löst 12,0 g $Ce(SO_4)_2 \cdot 4\,H_2O$ in 3,5 n Schwefelsäure und füllt mit dieser Säure auf 500 ml auf.

Arsenige Säure. 3,71 g As_2O_3 werden mit Kalilauge gelöst, man gibt etwa 200 ml Wasser zu, neutralisiert mit 70%iger Schwefelsäure, fügt 54 ml davon im Überschuß zu und füllt mit Wasser auf 500 ml auf.

Außerdem werden benötigt: Cer(IV)-sulfat, 0,5 n und 2 n Schwefelsäure, 16%ige Kaliumcarbonatlösung, Äthylalkohol, 0,1%ige Methylorangelösung, gesättigtes Bromwasser, etwa 0,3%ige Stärkelösung.

II. *Aufschluß.* 10 g fein gemahlenes Heu (bei jodreicheren wie in Mittel- und Norddeutschland nur 5 g) werden in einen 1 l Rundkolben mit angeschmolzenem Tropftrichter und eingeschliffenem Rückflußkühler gebracht. Nach Zugabe einer Spatelspitze Cer(IV)-sulfat (etwa 0,5 g) setzt man den Rückflußkühler auf und gibt mittels des Tropftrichters 80 ml Chromsäurelösung tropfenweise unter wiederholtem Umschütteln so langsam zu, daß der sich bildende Wasserdampf vollständig kondensiert wird. In dem Maße als die Heftigkeit der Reaktion nachläßt, wird das Oxydationsmittel schneller zugegeben. Damit der Veraschungsprozeß bei Zugabe von konz. Schwefelsäure nicht zu stürmisch beginnt, läßt man zunächst 30 ml 2 n Schwefelsäure zulaufen. Dann reguliert man das Zutropfen von konz. Schwefelsäure unter gelegentlichem Umschütteln so, daß die sich entwickelnden Dämpfe wiederum nicht über die Kühlzone des Rückflußkühlers steigen. Mit dem Nachlassen der Reaktion gibt man den Rest der für die Analyse notwendigen 250 ml konz. Schwefelsäure entsprechend schneller zu. Dabei zeigt sich der Überschuß von

Chromsäureanhydrid in Form eines Bodensatzes und eines Schaums, der auf der Oberfläche schwimmt. Dieser Teil des Aufschlusses dauert etwa $1\frac{1}{2}$—2 Std.

Hierauf läßt man den Kolben ohne Kühler unter gelegentlichem Umschütteln 4—6 Std auf einem lebhaft siedenden Wasserbad stehen, kocht dann die Flüssigkeit 20—30 min lang unter Rückfluß bei etwa $^2/_3$ geöffnetem Hahn. Nach dieser Zeit ist die Chromsäure thermisch zersetzt. Die vorher bräunlichgrüne Farbe der Lösung ist jetzt dunkel- bis blaugrün. Man nimmt den Kühler ab und kocht solange, bis dicke weiße Nebel von SO_3 auftreten. Wird dieser Zeitpunkt verpaßt, so bildet sich Chromoxyd.

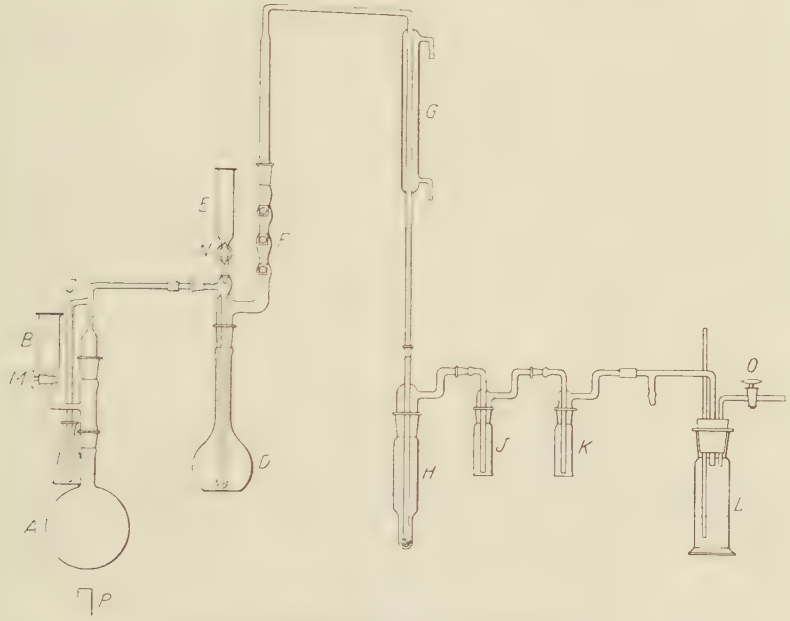


Abb. 1. Destillationsapparatur zur Jodbestimmung.

III. *Destillationsapparatur.* Die in Abb. 1 wiedergegebene Apparatur entspricht, abgesehen von einigen Verbesserungen den Apparaten von Leipert[4] und Sturm, Plötner u. Maass[9].

A. Wasserdampfentwicklungskolben, Inhalt 2 l. Zum Wasser wird eine Spur Natronlauge zur Bindung des eventuell darin befindlichen Jods gegeben.

B. Tropftrichter zum Einfüllen des verbrauchten Wassers. Hiermit kann auch Druckausgleich erzielt werden, falls während der Destillation eine Störung auftreten sollte.

C. Das Glasrohr taucht zur Regelung des Überdrucks in einem mit Wasser gefüllten Erlenmeyerkolben (oder Glasflasche).

D. Aufschlußkolben, Inhalt 1 l (Flach- oder noch besser Rundkolben).

E. Tropftrichter mit 50—80 ml Inhalt.

F. Durch die 3 Tropfenfänger wird verhindert, daß Chromsäurespuren, die noch am Anfang der Destillation vorhanden sein können, in die Vorlagen gelangen.

G. Kühler (Länge $\sim$ 28 cm).

H, J, K. Absorptionsgefäße mit etwa 250 bzw. 50—80 ml Inhalt.

L. Quecksilbervakuumregler. Dieser läßt die fortlaufende Überwachung der Destillation entfallen. In das Quecksilber taucht eine beiderseits offene Glasröhre. Die Eintauchtiefe reguliert je nach Höhe der Hg-Säule den Sog des Vakuumreglers.

IV. *Destillation.* Nach Beendigung des Aufschlusses läßt man die Flüssigkeit abkühlen und verdünnt dann mit 100 ml Wasser. Die Vorlagen H und J werden mit 1 bzw. 0,3 ml 16%iger Kaliumcarbonatlösung und 20 bzw. 10 ml Wasser beschickt. In der Vorlage K, in der etwa 5 ml Wasser sind, werden Spuren Quecksilber gesammelt, die durch den Vakuumregler bei längerer Benutzung der Apparatur in dieses Gefäß gelangen. Man verbindet mit der Destillationsapparatur und hält die Schliffe durch Metallfedern zusammen.

Dann erhitzt man das im Wasserdampfentwicklungskolben bereits heiße Wasser zum lebhaften Sieden, verbindet den Kolben mit der übrigen Apparatur, schließt die Hähne M, N und O und stellt sofort die Wasserstrahlpumpe an. Wenn der sich entwickelnde Wasserdampf die Veraschungsflüssigkeit im Kolben D zum Sieden gebracht hat und der dabei sich bildende Kondensationsring gerade im Kolben aufsteigt, beginnt man mit dem Zutropfen der Reduktionslösung. Von dieser werden für die Analyse etwa 70 ml verwandt. Nachdem die zunächst blaugrüne Veraschungsflüssigkeit eine etwas intensivere Färbung erreicht hat, wird Arsenit langsamer zugetropft. Sollte das Destillat in der Vorlage H gegen Ende der Destillation bis ungefähr an den Schliff steigen, so dreht man den Hahn N kurz auf. Nachdem 150—200 ml Flüssigkeit in die 1. Vorlage destilliert sind, wird die Destillation abgebrochen. Hierzu wird der Brenner P entfernt, die Hähne N und O werden aufgedreht und schließlich wird die Wasserstrahlpumpe abgestellt.

In der 1. Vorlage befinden sich über 99% des gesamten Jods, der kleine Rest ist in J enthalten.

V. *Aufarbeitung des Destillats.* Das Destillat wird in einer 50 ml-Jenaer Kristallisierschale zur Trockne eingedampft. Dann verreibt man den Rückstand nach Zugabe von 2 Tropfen Wasser mit einem Glasstab zur Breikonsistenz und übergießt mit 10—15 ml 96%igem Alkohol. Nach 2–3 min ist der Kristallbrei erhärtet, so daß der Alkohol leicht in eine andere Schale übergegossen werden kann. Es ist keine Gefahr vorhanden, daß die Kristalle etwas Jodid einschließen. Bei der Leichtlöslichkeit der Alkalijodide befinden sich diese vollständig in der Mutterlauge. Nach 3maliger Extraktion verdampft man die vereinigten alkoholischen Auszüge auf dem Wasserbad zur Trockne. Es hinterbleibt nur ein geringfügiger alkalischer Salzrückstand; größere Salzgehalte würden bei der Bestimmung einen geringen Salzfehler geben.

VI. a) *Titrimetrische Bestimmung.* Man bringt den Rückstand mit 5 ml Wasser in ein 20 ml Erlenmeyerkölbchen und versetzt mit 1 Tropfen Methylorangelösung. Dann neutralisiert man mit 0,5 n Schwefelsäure, gibt 2 Tropfen im Überschuß und außerdem 5 Tropfen Bromwasser hinzu. Nach Umschütteln wird die Flüssigkeit unter Benutzung eines Reagensglashalters und einer kleinen Flamme bis auf 1—1,5 ml eingekocht. Hierdurch wird der Indicator zerstört und der Bromüberschuß quantitativ entfernt. Man kühlt unter der Wasserleitung vollständig ab, gibt einige Kriställchen KJ und 2 ml Stärkelösung zu und titriert sofort mit 0,002 n $Na_2S_2O_3$-Lösung auf farblos. Hierzu wird eine 1 ml-Bürette mit 0,001 ml Einteilung benutzt. Zur besseren Erkennung des Umschlags nimmt man weißes Filtrierpapier als Hintergrund.

Zur Ausrechnung des Jodgehaltes wird die verbrauchte Menge Thiosulfat auf diejenige bezogen, die sich bei der Titration von 10 oder 20 μg Jod ergab.

VI. b) *Colorimetrische Bestimmung.* Die aufgearbeiteten Destillate von 5 g Heu werden mit Wasser gelöst, in 25 ml-Meßkolben übergespült und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Hiervon werden 10 ml in 50 ml Erlenmeyerkolben pipettiert, welche bereits 0,8 ml Arsenigsäurelösung enthalten. Nachdem die Erlenmeyerkolben die Temperatur des Meßraums erlangt haben, wird jede Minute 1,0 ml

Cer(IV)-sulfatlösung zugegeben und geschüttelt. In gleicher Reihenfolge und denselben Zeitabständen werden hierauf die Lösungen nach 12 min bei 420 mμ gemessen, wobei zuvor die 1 cm-Küvette mit der Lösung ausgespült werden muß. Für die Vergleichslösungen werden 6 Erlenmeyerkolben mit je 10 ml wäßriger Lösungen beschickt, die 0—0,16—0,32—0,48—0,64—0,80 μg Jod enthalten.

Die titrimetrische Bestimmung ist bei Einzelanalysen in Hinsicht des Zeitaufwandes der colorimetrischen vorzuziehen. Außerdem gibt die Bestimmung wenigstens ebenso genaue Ergebnisse wie die colorimetrische.

Der Analysenfehler in den getrockneten biologischen Substanzen beträgt maximal 10%.

VII. *Verbrauch an Chrom- und konz. Schwefelsäure bei verschiedenen biologischen Substanzen.* Tabelle 1.

Untersuchungsmaterial	Einwaage bzw. angewandte Menge	Verbrauch an $H_2Cr_2O_7$ ml	Verbrauch an konz. H_2SO_4 ml
Heu	10 g	80	250
Schrote extrahierter oder gepreßter Ölfrüchte: Kokos, Palmkern, Lein, Soja, Erdnuß, Sonnenblumen, Raps, Baumwoll, Sesam*	5 g	60	220
Blutmehl*	5 g	80	250
Fischmehl, Melasse, Trockenschnitzel, Maiskleberfutter, Futterhefe*	5 g	60	220
Trocken-Vollmilch	5 g	90	250
Vollmilch**	50 ml	80	250

* Chromsäure gibt man schneller als bei Heu zu. Eine heftige Reaktion tritt erst nach Zugabe von 20—30 ml konz H_2SO_4 ein.

** Der Aufschluß ist beendet, wenn SO_3-Nebel auftreten. Kochen bis zur starken SO_3-Bildung führt zu Chromoxydbildung.

Über die Gehalte an Jod und weiteren 21 Elementen in den obigen Substanzen erfolgt demnächst eine Veröffentlichung.

Literatur.

[1] Chaney, A.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **12**, 179 (1940); Analyt. Chemistry **22**, 939 (1950); vgl. diese Z. **133**, 398 (1951). — Connor, A., G. Curtis and R. Swenson: J. clin. Endocrinol. **9**, 1185 (1949); vgl. diese Z. **133**, 398 (1951). — Klein, E.: Biochem. Z. **322**, 388 (1951/52). — [2] Doering, H.: Klin. Wschr. **1936**, 1010. — [3] vonFellenberg, Th.: Biochem. Z. **139**, 371, 420 (1923); **152**, 116 (1924); **224**, 170 (1930); vgl. diese Z. **65**, 326 (1924/25); **84**, 69 (1931). — [4] Hofmann, K., u. U. Hofmann: Anorganische Chemie **1941**, 493. — [5] Leipert, T.: Biochem. Z. **261**, 436 (1933); **270**, 448 (1934); vgl. diese Z. **97**, 368 (1934). — [6] Pfeiffer, G.: Biochem. Z. **195**, 128 (1928); **201**, 298 (1928); **210**, 231 (1929); **215**, 128 (1929); **228**, 148 (1930); **231**, 244 (1931); **241**, 280 (1931); **256**, 214 (1932); vgl. diese Z. **77**, 240 (1929); **81**, 416, 426 (1930); **84**, 71 (1931); **95**, 95 (1933); **97**, 367 (1934). — [7] Rappaport, F., u. H. Engelberg: Klin. Wschr. **1932**, 2080. — [8] Stettbacher, A.: Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **41**, 97 (1950); vgl. diese Z. **133**, 391 (1951). — [9] Sturm, A., K. Plötner, u. K. Maass: Biochem. Z. **280**, 396 (1935). — [10] Wilmanns, H.: Biochem. Z. **289**, 41 (1937).

Dr. W. Oelschläger, Institut für Tierernährungslehre an der Landwirtsch. Hochschule, Stuttgart-Hohenheim.

Aus der Chemischen Abteilung des Balneologischen Inst. bei der Univ. München (Vorstand: Prof. S. W. Soucı).

Ermittlung des Gesamtgehaltes an Mineralstoffen in der Wasseranalyse.

Von

K.-E. Quentin*.

Mit 1 Textabbildung.

(Eingegangen am 29. Januar 1955.)

Bei Wässern unbekannter Zusammensetzung tritt in vielen Fällen die Frage auf, ob es sich um eine „*Mineralarme Quelle*" bzw. „*Akratopege*" (Gehalt an festen gelösten Stoffen unter 1 g/kg) oder eine „*Mineral-* bzw. *Heilquelle*" (Gehalt an festen gelösten Stoffen über 1 g kg) handelt[15]. In gewisser Hinsicht kann auch die Feststellung von Bedeutung sein, ob der Mineralstoffgehalt analog dem der üblichen *Trinkwässer* verhältnismäßig gering ist (bis zu etwa 500 mg/kg)[13, 19] oder ob schon ein erhöhter Gehalt vorliegt. Erst in zweiter Linie wird der Analytiker eine Prüfung auf *Anwesenheit pharmakologisch wichtiger Stoffe*, wie Arsen, Eisen, Jod, freies Kohlendioxyd, Radium bzw. Radon und Schwefel vornehmen und dann zur *quantitativen Bestimmung aller Einzelbestandteile* übergehen. Im Anschluß an diese *Gesamtuntersuchung* müssen die erhaltenen Analysenwerte einer Überprüfung unterzogen werden.

I. Bestimmung des Gesamtgehaltes an Mineralstoffen.

1. Ungefähre Berechnung aus dem Abdampfrückstand.

Bei orientierenden Wasseruntersuchungen wird als Anhaltspunkt für den Gesamtmineralstoffgehalt zunächst die Ermittlung des „*Abdampfrückstandes*" dienen können. Die Trocknung sollte zur Erzielung von vergleichbaren Werten stets bei 105° C bis zur Gewichtskonstanz[7] derart erfolgen, daß die verwendete Wassermenge ein Rückstandsgewicht zwischen 100 und 500 mg ergibt. Bei stark mineralisierten Wässern — insbesondere auch bei den kohlendioxydreichen Säuerlingen — kann kurze Zeit nach der Probenahme bereits ein Niederschlag ausfallen, der sich nicht durch Umschütteln gleichmäßig verteilt und somit nicht in richtigen Anteilen in die zur Bestimmung des Abdampfrückstandes verwendete Wassermenge gelangt. Für solche Fälle ist die Entnahme kleinerer Einzelproben bis herunter auf 100 ml in gewogenen Flaschen

* Für die unermüdliche Mitarbeit möchte ich auch an dieser Stelle Frau Hannelore Helming danken.

zweckmäßig, da höhere Mengen an festen gelösten Stoffen infolge der unvollständigen Wasserabgabe schwieriger zu trocknen sind. Die oftmals diskutierte Frage, ob die Trocknung bei 105° C oder bei höheren Temperaturen bis zu 180° C besser sei[22], hat durch die bisherigen Versuchsergebnisse keine entscheidenden Nachteile für die meist benutzte Trocknungstemperatur von 105° C erbracht. Auch nach Behandlung bei höheren Temperaturen kann noch ein *Kristallwassergehalt* vorhanden sein. Trocknungsversuche beispielsweise mit $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ergaben bei 105° C den Verlust von 4,5 Molekeln und bei 180° C von 5,5 Molekeln Kristallwasser. Außerdem entweicht aus $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ bei höheren Temperaturen unter Umständen Salzsäure nach der Gleichung:

$$MgCl_2 \cdot 6H_2O \rightarrow MgO + 2HCl + 5H_2O.$$

Gleichartige Versuche mit $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ zeigen, daß ebenso wie nach Trocknung bei 105° C auch nach der Behandlung bei 180° C noch eine Molekel Kristallwasser vorhanden ist. Über die weiteren hier nicht berücksichtigten gegenseitigen Umsetzungen der Einzelbestandteile und Verluste bei höheren Trocknungstemperaturen wurde in der Literatur früher berichtet[6, 11, 17].

Wesentlich ist aber vor allem die Tatsache, daß der Abdampfrückstand *nicht* mit der Summe der festen gelösten Stoffe identisch sein kann. Die meisten Wässer — ganz besonders auch die mineralarmen — enthalten unter ihren Hauptbestandteilen größere Mengen an Hydrogencarbonat-Ion. Wird ein solches Wasser eingedampft, so geht unter Entweichen sogenannter „zugehöriger" und „halbgebundener" Kohlensäure[18, 22] das Hydrogencarbonat in Carbonat über, das seinerseits mit den Alkalien bzw. Erdalkalien zusammentreten kann:

$$Ca(HCO_3)_2 \longrightarrow CaCO_3 + H_2O + CO_2.$$

Durch diese Umsetzung beim Eindampfen beträgt der berechnete Verlust gegenüber der ursprünglichen Hydrogencarbonatmenge 50,38%. Die maßanalytische Ermittlung des Carbonatgehaltes, der sich vorher durch den Verlust des Hydrogencarbonates errechnen ließ, ergab aber doch in vielen Fällen kleinere und unterschiedliche Abweichungen vom erwarteten Wert, die auf Umsetzungen beim Eindampfen zurückzuführen sein dürften. Trotzdem kann durch die Berücksichtigung des Verlustes an Hydrogencarbonat für die meisten mineralarmen Wässer der Gesamtmineralstoffgehalt überschlagsmäßig innerhalb einer *„Orientierenden Analyse"* durch die Summenbildung

$$\text{Abdampfrückstand (mg/kg)} - \frac{\text{Hydrogencarbonat(mg/kg)}}{2}$$

festgelegt werden.

Da die übliche Hydrogencarbonatbestimmung durch Titration einer bestimmten Wassermenge mit 0,1 n Salzsäure unter Verwendung vom Methylorange als Indicator durch die Schwierigkeit einer genauen Erkennung des Umschlagpunktes nicht

allzu günstig erschien, wurden einige Versuche mit Mischindicatoren durchgeführt. Der Umschlagspunkt soll bei einem p_H-Wert von 4,3 liegen[13]. Die ausgewählten Indicatoren wurden mit Hilfe eines elektrisch anzeigenden p_H-Meters unter Benutzung einer Glaselektrode auf ihren Umschlagspunkt überprüft:

1. *Methylorange* (0,1%ige wäßrige Lösung)[7].	Umschlag von Gelb nach Zwiebelrot über rotbraun bei p_H 4,3; Umschlagspunkt schwer erkennbar.
2. Tashiro-*Indicator* (Mischung von 15 ml einer 0,1%igen wäßrigen Methylenblaulösung mit 100 ml einer alkoholischen 0,03%igen Methylrotlösung)[4].	Umschlag von Grün nach Violett bei p_H 5; Umschlagspunkt sehr deutlich.
3. *Indicator* nach Höppner (Mischung von 20 ml einer 0,2%igen alkohol. Lösung von Dimethylaminoazobenzol mit 80 ml einer 0,2%igen alkohol. Lösung von Bromkresolgrün)[12].	Umschlag von Blaugrün nach Gelb bei p_H 4,4—4,3; Umschlagspunkt deutlich erkennbar.
4. *Indicator* nach Cooper bzw. nach Mortimer (Mischung von 20 mg Methylrot und 100 mg Bromkresolgrün, gelöst in 100 ml 96%igem Alkohol)[9, 21].	Umschlag von Blaugrün über Grau nach Rot bei p_H 4,4—4,3; Umschlagspunkt sehr scharf erkennbar.

Von den untersuchten Indicatoren können auf Grund des gemessenen p_H-Wertes beim Farbumschlag und der Schärfe des Umschlagpunktes für die Hydrogencarbonattitration die Mischlösungen nach Cooper bzw. Mortimer und auch nach Höppner empfohlen werden. Der Mineralstoffgehalt in Spalte 3 der Tab. 1 wurde nach Titration des Hydrogencarbonates mit Hilfe von Mischindicatorlösung nach Cooper errechnet.

Während nach vorstehenden Beispielen bei mineralarmen Wässern der Wert für den Abdampfrückstand bis 500 mg/kg ohne eine zusätzliche Hydrogencarbonatbestimmung die bestimmte Aussage erlaubt, daß auch der durch eine Gesamtanalyse ermittelte Mineralstoffgehalt nicht über 1 g/kg liegen wird, ist dies bei höheren Abdampfrückständen ohne genaue Berücksichtigung des Hydrogencarbonatwertes nicht mehr ohne weiteres möglich. Aber auch diese Berücksichtigung wird bei Wässern, deren Abdampfrückstand größenordnungsmäßig in der Nähe des Grenzwertes von 1 g/kg liegt, nicht immer die Feststellung des wirklichen Mineralstoffgehaltes mit der notwendigen Sicherheit gestatten (vgl. Tab. 1, Beispiel 8—9). Hier spielen schon die im folgenden angeführten Erscheinungen eine Rolle, so daß unter Umständen erst durch die Ergebnisse der Gesamtanalyse eine Unter- bzw. Überschreitung des Grenzwertes bewiesen werden kann.

In den seltensten Fällen läßt sich bei stärker mineralisierten Quellen aus dem Abdampfrückstand der Gesamtmineralstoffgehalt annähernd durch obige Rechnung bestimmen (vgl. Tab. 1, Beispiel 11—20)*. Gerade

* Auch bei Verwendung geringer Wassermengen dieser Mineralquellen zur Bestimmung des Abdampfrückstandes und Umrechnung auf den Rückstand in 1 kg Wasser konnten keine wesentlichen Veränderungen in den Werten erzielt werden.

hier treten die den üblichen Trinkwässern nicht entsprechenden Verhältnisse von Hydrogencarbonat zu Carbonat, der p_H-Wert, der hartnäckig festgehaltene Kristallwassergehalt und die chemischen Umsetzungen sowie sonstigen Veränderungen beim Eindampfen stark in Erscheinung.

Tabelle 1. *Mineralstoffgehalte verschiedener Wässer auf Grund der Gesamtanalyse im Vergleich zur Berechnung aus den Abdampfrückständen.*

Lfd. Nr.	Quellort	Abdampfrückstand (105° C) mg/kg	Mineralstoffgehalt nach Gesamtanalyse mg/kg	Mineralstoffgehalt nach Berechnung aus dem Abdampfrückstand mg/kg
1.	Empfing (Obb.)	251	404	401
2.	München (Obb.) (Leitungswasser)	283	444	449
3.	Altensberg (Allg.)	286	457	454
4.	Bissingen (Schwb.)	322	495	474
5.	Leonhardspfunzen (Obb.)	322	530	502
6.	Egern (Obb.)	413	542	553
7.	Abbach (Ndb.)	454	654	661
8.	Kondrau (Opf.) (Oswald-Quelle)	774	957	939
9.	Füssing (Ndb.)	877	1216	1189
10.	Künzing (Ndb.)	1050	1310	1330
11.	Sulzbrunn (Allg.) (Römerquelle)	1329	1482	1527
12.	Kreuth (Obb.)	1421	1388	1533
13.	Kondrau (Opf.) (Madonnenbrunnen)	1696	2265	2379
14.	Faulenbach (Allg.)	2516	2555	2652
15.	Bad Kissingen (Ofr.) (Luitpoldsprudel)	4018	4633	4765
16.	Bad Bocklet (Ofr.) (Stahlquelle)	4105	3529	4348
17.	Bad Kissingen (Ofr.) (Maxbrunnen)	8424	8589	9012
18.	Bad Kissingen (Ofr.) (Rakoczy-Quelle)	9148	9346	9804
19.	Bad Kissingen (Ofr.) (Pandurquelle)	9308	9497	9888
20.	Bad Kissingen (Ofr.) (Schönbornsprudel)*	14355	14257	15428

* Sulfatgehalt 1692 mg/kg.

Sulfatreiche Wässer können unter Umständen sogar einen höheren Abdampfrückstand besitzen, als es dem wahren Mineralstoffgehalt entspräche (vgl. Tab. 1, Nr. 20)[20], während bei den hydrogencarbonatreichen Mineralwässern im allgemeinen der Gehalt an festen gelösten Stoffen den Wert für den Abdampfrückstand überschreiten wird.

Es ist bisher noch nicht gelungen, für alle Arten der Wässer durch Ermittlung des Abdampfrückstandes oder eine andere einfache Aufarbeitung der Proben die genaue Summe der festen gelösten Bestandteile zu erhalten. Wenn auch die obigen Annäherungsverfahren in vielen Fällen den ungefähren Umfang der Mineralisation des Wassers anzeigen, so kann doch bislang nur durch die Gesamtanalyse mit ihren vielen Einzelbestimmungen der Mineralstoffgehalt durch spätere Summenbildung exakt ermittelt werden.

2. Sulfatkontrolle.

Im Gegensatz zu der bisher meist üblichen Aufstellung der Ergebnisse einer *Trinkwasseranalyse* in Form von Metalloxyden und Säureanhydriden* werden im Untersuchungsbericht einer *Mineralwasseranalyse* schon seit längerer Zeit die dissoziierten Stoffe in 3 Spalten (mg/kg: mval/kg und mval-%) angeführt[14]. Während die erste Spalte die Menge der einzelnen Stoffe angibt, sind in der zweiten Spalte die Wertigkeiten der Kationen und Anionen berücksichtigt (Division der mg-Werte durch das betreffende Äquivalentgewicht). Anionen und Kationen in der Lösung besitzen insgesamt gleich viele Wertigkeiten. Die mval-Summe der Kationen muß demnach mit der mval-Summe der Anionen innerhalb einer Fehlergrenze übereinstimmen. Die Feststellung dieser Übereinstimmung stellt gleichzeitig die erste Kontrolle der Analysenwerte nach der Gesamtuntersuchung eines Wassers dar. Daneben wird die Richtigkeit einer Gesamtanalyse nach Summierung der mg-Werte oftmals auch durch die sogenannte „*Sulfatkontrolle*" überprüft. Diese beruht auf der Bindung aller Kationen an Sulfat durch Abrauchen des Abdampfrückstandes mit Schwefelsäure und anschließendem Glühen[3]. Zur vollständigen Überführung in die Sulfate sind verschiedene Vorsichtsmaßnahmen zu beachten. Die Auswertung basiert hier wiederum auf der mval-Summe, deren Bedeutung als Kontrollwert bereits hervorgehoben wurde. Auf die Einzelheiten der sorgfältigen Berechnung soll hier nicht eingegangen werden (z. B. gehen einige Ionen wie Eisen und Aluminium auch nach Bindung an Sulfat beim Glühen in Oxyde über, deren Werte entsprechend umgerechnet werden müssen). Bei richtiger Ausführung der Sulfatkontrolle soll der gefundene und umgerechnete Wert mit der mg-Summe aller Einzelbestimmungen für die festen gelösten Stoffe innerhalb einer Fehlergrenze von $\pm 0{,}5\%$ (bezogen auf das Gewicht des Sulfatrückstandes) übereinstimmen.

3. Verwendung von Kationenaustauschern.

a) Reaktionsweise. Im Gegensatz zu der recht umständlichen Sulfatkontrolle ermöglicht die Benutzung von Ionenaustauschern eine verhältnismäßig einfache Bestimmung des Gesamtgehaltes an dissoziierten

* Neuerdings wird auch in der Trinkwasseranalyse die Angabe der dissoziierten Bestandteile als Ionen empfohlen. Vgl. hierzu L. W. Haase[7].

Stoffen sowie eine Überprüfung des Analysenergebnisses nach Summierung aller Einwerte der Wasseruntersuchung[1, 8, 10, 16]. Die Wirkungsweise der Ionenaustauscher und ihre Verwendung in der analytischen Chemie sind in der Literatur eingehend beschrieben[16].

Mit einem Kationenaustauscher auf Kunstharzbasis, der mittels Salzsäure aktiviert bzw. regeneriert wurde, können aus der wäßrigen Lösung alle Kationen entfernt und durch das Wasserstoff-Ion ersetzt werden. Mit einem durch die Austauschersäule durchlaufenden Mineralwasser finden beispielsweise folgende Reaktionen statt:

$$CaSO_4 + \text{H-Austauscher} \longrightarrow \text{Ca-Austauscher} + H_2SO_4,$$
$$KNO_3 + \text{H-Austauscher} \longrightarrow \text{K-Austauscher} + HNO_3,$$
$$NaCl + \text{H-Austauscher} \longrightarrow \text{Na-Austauscher} + HCl.$$

Im Ablauf sind also die entsprechenden freien Säuren enthalten. Zu beachten ist, daß Hydrogencarbonat-Ionen nicht mehr als solche nach dem Durchlauf durch einen Kationenaustauscher wiedergefunden werden, da sich in Reaktion mit dem H-Austauscher freies Kohlendioxyd* bildet:

$$Ca(HCO_3)_2 + \text{H-Austauscher} \longrightarrow \text{Ca-Austauscher} + 2\,CO_2 + 2\,H_2O.$$

Titriert man 100 ml einer Wasserprobe nach Ablauf aus einem Kationenaustauscher mit 0,1 n Natronlauge gegen Methylorange bzw. Mischindicator (vgl. S. 20), so ist der Titrationswert T identisch mit der mval-Summe der Anionen abzüglich des mval-Wertes für das Hydrogencarbonat-Ion H. Durch Zurechnung des letzteren Wertes ergibt sich die mval-Gesamtsumme G der Anionen und somit auch die mval-Summe der Kationen, die ja mit der ersteren übereinstimmen muß (vgl. S. 22). Ein Vergleich mit der mval-Spalte der Analysenaufstellung zeigt dann die Richtigkeit der Analysenwerte bzw. die Abweichungen. Die undissoziierten Stoffe wie Metakieselsäure (H_2SiO_3) und Metaborsäure (HBO_2) sind nach dem Ionenaustausch quantitativ wieder im Ablauf enthalten und beeinträchtigen dieTitration mit 0,1 n Natronlauge gegen Methylorange bzw. Mischindicator nicht.

Ist in 100 ml Wasser der Hydrogencarbonatgehalt bereits durch Titration mit 0,1 n Salzsäure bestimmt worden, so hat die Reaktion nach der Gleichung

$$Ca(HCO_3)_2 + 2\,HCl \longrightarrow CaCl_2 + CO_2 + 2H_2O$$

stattgefunden. Wenn nunmehr eine zweite 100 ml-Probe ohne Indicator** nach Zusatz dieser Salzsäuremenge den Kationenaustauscher durchlaufen hat, so ergibt die anschließende Titration mit 0,1 n Natronlauge den mval-Gesamtwert G der Anionen bzw. Kationen, weil $CaCl_2$ (siehe obige Gleichungen) sich mit den H-Ionen des Austauschers umgesetzt

* In analoger Weise reagiert unter Umständen vorhandenes CO_3^{2-}-Ion.

** Bei Anwesenheit von Mischindicatoren in der Lösung wird eine Indicatorkomponente im Austauscher zurückgehalten.

hat. Es sind also zwei Arten der mval-Summenbestimmung in der Wasserprobe mit Hilfe eines Kationenaustauschers möglich:

1. Direkter Durchlauf einer Wasserprobe, anschließende Laugetitration und Zurechnung des mval-Wertes für das Hydrogencarbonat zum Titrationswert. $T + H = G$.

2. Durchlauf einer bereits mit Salzsäure austitrierten Wasserprobe ohne Indicator und anschließende Laugetitration. $T = G$.

Die mval-Bestimmung mit Hilfe von Ionenaustauschern, die wir der Sulfatkontrolle vorziehen, ist nicht nur für die Bestimmung des Gesamtmineralstoffgehaltes und die Kontrolle der Analysenwerte von Bedeutung, sondern erlaubt auch die Konstanz bzw. Veränderlichkeit im Mineralstoffgehalt der Wässer in kurzer Zeit einfach und exakt zu überprüfen.

Eine Umrechnung vom mval-Wert auf die mg-Summe ist wegen der verschiedenen Äquivalentgewichte der im Wasser üblicherweise vorhandenen Ionen nur bedingt möglich. Setzt man für die Kationen ein Durchschnittsäquivalentgewicht von 25 und für die Anionen von 50 an, so ergibt sich aus der Kationen-mval-Summe + Anionen-mval-Summe × 38 (Mittelwert zwischen 25 und 50) bzw. aus dem mval-Gesamtwert der Anionen × 76 für viele mineralarme Wässer der ungefähre Gehalt an festen gelösten Stoffen abzüglich Kiesel- und Borsäure.

Auf Grund einer solchen Berechnung läßt sich auch sagen, daß erst bei einem mittels Ionenaustauscher und Titration gefundenen mval-Wert der Anionen bzw. Kationen von etwa 12—13 der Gesamtmineralstoffgehalt den Betrag von 1 g/kg übersteigen kann und daß bei Werten von 5—6 der Mineralstoffgehalt üblicher Trinkwässer vorhanden ist. Außerdem kann der Abdampfrückstand unter Umständen größere Mengen an organischen Stoffen, die mitgewogen werden, beinhalten. Diese Stoffe verursachen im Austauscher keine Reaktion. Die Übereinstimmung der Werte für den Mineralstoffgehalt auf Grund einer Gesamtanalyse zu den berechneten Mineralstoffwerten zeigt Tab. 2.

Für die Versuche wurden stark saure Kationenaustauscher, die vor allem Sulfogruppen als aktive Gruppen enthalten, verwendet. Die Austauschmassen wurden zunächst 2 Std mit 10%iger Salzsäure (p. a.) unter mehrmaliger Neuzugabe von Säure nach Dekantieren behandelt, dann mit doppeltdest. Wasser versetzt und über Nacht stehengelassen[23]. Am nächsten Tage erfolgte die Einfüllung in die Austauschersäule (siehe Abb. 1 [S. 26] und Tab. 3). Anschließend wurde durch die Säule so lange doppelt dest. Wasser gegeben, bis die Chloridreaktion mit Silbernitrat im Ablauf negativ verlief. Die Durchlaufgeschwindigkeit betrug in allen Versuchen 8—10 ml/min[23].

Zur Ermittlung der Kapazität der Austauschmasse in der Säule wurde eine wäßrige konzentrierte Natriumchloridlösung (z. B. 6,5 g Natriumchlorid entsprechend 111 mval Natrium) nach und nach in die Säule

gegossen und später so lange mit doppelt dest. Wasser nachgewaschen bis die ablaufende Flüssigkeit gegen den Universalindicator-„Merck" neutral reagierte. Das Filtrat wurde in einem 1000 ml-Meßkolben mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Mit 25 ml dieser Lösung erfolgte die Titration mit

Tabelle 2. *Mineralstoffgehalt mineralarmer Wässer auf Grund der Gesamtanalyse im Vergleich zur Berechnung aus den mval-Werten*.*

Lfd. Nr.	Quellort	Mineralstoffgehalt aus der Gesamtanalyse* mg/kg	mval-Wert der Kationen bzw. Anionen mval	Mineralstoffgehalt berechnet aus den mval-Werten* mg/kg
1.	Empfing (Obb.)	404	5,1	388
2.	Krumbad (Schwb.)	437	5,6	426
3.	Altensberg (Allg.)	448	5,7	433
4.	Adelholzen (Obb.)	452	5,8	441
5.	Bissingen (Schwb.)	489	6,3	479
6.	Leonhardspfunzen (Obb.)	513	6,5	494
7.	Egern (Obb.)	537	7,2	547
8.	Höhenstadt (Ndb.)	654	8,2	623
9.	Abensberg (Ndb.)	680	8,6	653
10.	Abbach (Ndb.)	644	8,7	661
12.	Kondrau (Opf.) (Oswaldquelle)	933	12,4	942
13.	Füssing (Ndb.) (Therme 51,1° C)	1155	15,3	1161

* Ohne den Gehalt an undissoziierten Stoffen (H_2SiO_3 und HBO_2).

Tabelle 3. *Kationenaustauscher.*

Bezeichnung	Hersteller	Körnung mm	Wassergehalt des Handelspräparates (Trocknung bei 105°C) %
Lewatit KSN	Farbenfabriken Bayer/Leverkusen	0,3—1,5	38,47
Lewatit S 100	„	0,3—1,0	38,68
Permutit RS	Permutit AG Berlin-Schmargendorf	0,3—1,2	54,80
Amberlite IR 112	Roehm & Haas Philadelphia USA	0,5—0,6	65,75
Amberlite IR 120	„	0,4—0,6	46,64

0,1 n Natronlauge. Der Titrationswert × 4 ergab die Kapazität der Austauschmasse in mval (Tab. 4, S. 26).

Vergleichend wurde auch eine Prüfung der Kapazitäten mit Calciumchloridlösungen derart durchgeführt, daß bestimmte Flüssigkeitsmengen mit bekanntem Calciumgehalt die Säulen passierten. Als Auffanggefäß für die Flüssigkeiten diente ein mit Ammoniumoxalat- und Natriumacetatlösung zur Pufferung der stark sauer ablaufenden Lösungen beschicktes Becherglas. Der „Durchbruch" der Calcium-Ionen, d. h. die

Erschöpfung der Austauschmasse, gab sich scharf in der entstehenden Calciumoxalatfällung zu erkennen. Die ermittelten Kapazitätswerte stimmten weitgehend mit den nachstehenden Zahlen überein.

Tabelle 4. *Maximale Kapazität der Kationenaustauscher bei der Umsetzung mit Natrium-Ionen.*

Bezeichnung	Säulenfüllung mit Austauschmasse g	Säulenfüllung berechnet auf Trockensubstanz(105°C) g	Kapazität der Säule mit Austauschmasse mval g	Kapazität von 1 g Austauschmasse mval g	Kapazität des Austauschers berechnet auf 1g Trockensubstanz (105° C) mval
Lewatit KSN . . .	14,5	9	33	2,2	3,7
Lewatit S 100. . .	29	18	88	3,0	4,9
Permutit RS . . .	38	17	83	2,2	4,9
Amberlite IR 112 .	32	11	55	1,8	5,0
Amberlite IR 120 .	23	12	70	3,0	5,8

Für die weiteren Bestimmungen wurden die Kationenaustauscher Lewatit S 100 und Permutit RS benutzt. Für die Nutzungskapazität der mit diesen Austauschern beschickten Säulen wurde ein mval-Wert von 50 zugrunde gelegt. Infolge der oben ermittelten höheren Kapazitätswerte war ein genügender Spielraum für Überschreitungen von 50 mval auf jeden Fall gewährleistet.

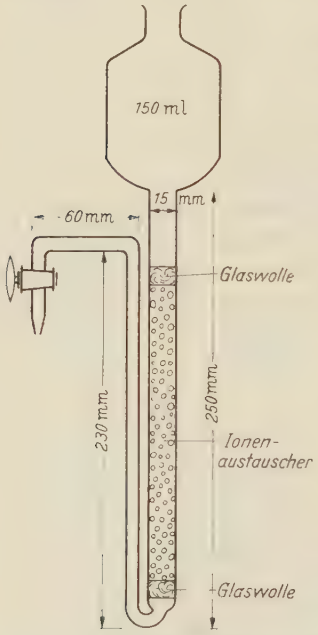


Abb. 1. Austauschersäule[2].

Da in verschiedenen Wasserproben schon kurze Zeit nach der Entnahme ein Niederschlag ausfallen kann, der beim Durchlauf durch die Ionenaustauscher stören würde, mußte auch dieser Umstand berücksichtigt werden. Es konnte aber in Übereinstimmung mit Wickbold[23] festgestellt werden, daß auch noch nach der Hydrogencarbonattitration mit 0,1 n Salzsäure eine weitere Salzsäuremenge bis zu 20 ml n Salzsäure vor dem Durchlauf durch den Austauscher der Lösung zugefügt werden kann, ohne daß die Austauschreaktion in Frage gestellt würde. Somit lassen sich Niederschläge in den Wasserproben vor dem Ionenaustausch in Lösung bringen. Allerdings ist die zugegebene Salzsäuremenge bei der späteren Titration des Ablaufes in Rechnung zu stellen und vom Titrationswert in Abzug zu bringen.

b) Arbeitsvorschrift für die mval-Bestimmung mit Kationenaustauschern. (Vorbereitung der Austauschmasse und Säulenfüllung siehe S. 23 und Abb. 1.) 1. Eine entsprechende Wassermenge, deren Mineralstoffgehalt 50 mval möglichst nicht überschreiten soll und die entweder nach S. 24, Abs. 1, Nr. 2 austitriert oder nach Nr. 1 nicht vorbehandelt worden ist, wird nach und nach in die Säule gegeben und die Austauschmasse anschließend mit so viel doppelt dest. Wasser nachgewaschen, bis der Ablauf neutral reagiert. Der Flüssigkeitsspiegel soll stets über dem Harzbett stehen, damit nicht unnötigerweise Luft in die Austauschmasse gelangt. Handelte es sich um mineralarme Wässer oder geringe Wassermengen, die dem Ionenaustausch unterzogen wurden, so wird das Gesamtfiltrat mit 0,1 n Natronlauge und Mischindicator nach MORTIMER titriert*. Ist ein höherer Mineralstoffgehalt und somit mval-Wert zu erwarten, wird der Ablauf auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt und die Titration mit einem aliquoten Teil durchgeführt. Der Verbrauch an 0,1 n Natronlauge berechnet auf 100 ml der Wasserprobe gibt entweder den mval-Wert der Anionen abzüglich Hydrogencarbonat oder den mval-Gesamtwert der Anionen und somit auch der Kationen an. Der mittlere Fehler beträgt $\mp$ 0,2%. Die Regeneration des Austauschers erfolgt je nach Belegung mit etwa 150–250 ml 10%iger Salzsäure und anschließender Behandlung mit doppelt dest. Wasser bis zur negativen Chloridreaktion des Filtrates.

4. Verwendung von Anionenaustauschern.

a) Reaktionsweise. Neben den Untersuchungen mit Kationenaustauschern wurden auch Versuche mit stark basischen Anionenaustauschern, die als aktive Gruppen hauptsächlich Amine enthalten, durchgeführt. Die Aktivierung und Regeneration wurde mit 7%iger Natronlauge vorgenommen. Der Ionenaustausch vollzieht sich nach folgenden Gleichungen:

$$Na_2SO_4 + \text{OH-Austauscher} \longrightarrow 2\,NaOH + SO_4\text{-Austauscher}$$
$$KCl + \text{OH-Austauscher} \longrightarrow KOH + \text{Cl-Austauscher}$$

Es werden also alle Anionen beim Durchlauf durch OH-Ionen ersetzt. Auch bei diesen Austauschern war die Kapazitätsbestimmung in mval mittels Natriumchloridlösung möglich (Tab. 5, S. 28).

Der Anionenaustauscher in der OH-Form ist für die Wasseruntersuchung nicht brauchbar, da beim Durchlauf bereits in der Säule verschiedene Hydroxyde unlöslich ausfallen. Daher wurde der Austauscher mit Natriumchloridlösung in die Cl-Form umgewandelt. Versuche allein und in Mischung mit den üblichen in den Wässern vorhandenen Anionen zeigten, daß ein vollständiger Austausch von Anionen gegen Chlorid-Ionen beim Durchlauf stattfindet. Im Filtrat ergibt dann der Titrationswert mit 0,1 n Silbernitratlösung ebenfalls die mval-Gesamtsumme der Kationen bzw. auch der Anionen einschließlich Hydrogencarbonat. Allerdings sind zum Auswaschen und zur Regeneration viel größere Flüssigkeitsmengen als bei der Behandlung der Kationenaustauscher erforderlich.

So wird die Bestimmung der mval-Werte mit Kationenaustauschern die Regel sein und die Ermittlung mit Anionenaustauschern als eine weitere

* Bei sehr kleinen mval-Werten ist eine Titration mit 0,01 n Lauge vorzuziehen.

gute Ergänzung zur mval-Bestimmung zusätzlich — insbesondere zur Überprüfung der Hydrogencarbonatwerte — herangezogen werden können.

b) Arbeitsvorschrift für die mval-Bestimmung mit Anionenaustauschern. (Vorbereitung der Austauschmasse und Säulenfüllung siehe S. 23 und Abb. 1.) An Stelle von Salzsäure wird für die Vorbehandlung der Anionenaustauscher 7%ige Natronlauge verwendet. Anschließend erfolgt mit konzentrierter Natriumchloridlösung die

Tabelle 5. *Maximale Kapazität der Anionenaustauscher in OH-Form bei der Umsetzung mit Chlorid-Ionen.*

Bezeichnung und Hersteller	Körnung	Wassergehalt des Handelspräparates (105° C)	Säulenfüllung mit Austauschmasse	Säulenfüllung berechnet auf Trockensubstanz (105° C)	Kapazität der Säule mit Austauschmasse	Kapazität von 1 g Austauscher	Kapazität des Austauschers berechnet auf 1 g Trockensubstanz (105° C)
	mm	%	g	g	mval	mval	mval
Amberlite IR 410, Roehm & Haas, USA.	0,4—0,6	47,58	29	15	37	1,3	2,5
Lewatit MN, Farbenfabriken Bayer	0,3—2,0	37,71	19	12	26	1,4	2,2
Permutit ES, Permutit AG, Berlin	0,3—1,2	42,45	25	14	35	1,4	2,5

Umwandlung des OH-Austauschers in die Cl-Form. Die Beendigung dieser Überführung ist an den im Ablauf erscheinenden Chlorid-Ionen erkennbar. Nach jeder Behandlung muß solange mit doppeltdest. Wasser nachgewaschen werden, bis der Ablauf neutral reagiert bzw. frei von Chlorid-Ionen ist. Nunmehr wird eine bestimmte Menge des zu untersuchenden Wassers nach und nach in die Säule gegossen und dann mit doppelt dest. Wasser nachgespült, bis in der ablaufenden Flüssigkeit keine Chlorid-Ionen mit Silbernitratlösung nachzuweisen sind. Die Chloridtitration des Ablaufes wird in üblicher Weise mit 0,1 n Silbernitratlösung unter Zusatz von Kaliumchromatlösung vorgenommen*. Die Berechnung auf 100 ml der Wasserprobe ergibt den mval-Gesamtwert der Kationen bzw. auch der Anionen. Nach Erschöpfung des Anionenaustauschers muß zunächst eine Regeneration mit Natronlauge und anschließend wieder die Überführung mit starker Natriumchloridlösung in die Cl-Form vorgenommen werden.

Zusammenfassung.

1. Die Ermittlung des *Gesamtmineralstoffgehaltes* der Wässer mit Hilfe des „*Abdampfrückstandes*" wird untersucht. Bei mineralarmen Wässern ergibt im Gegensatz zu den Mineralquellen die Berechnung

$$\text{Abdampfrückstand (mg/kg)} + \frac{\text{Hydrogencarbonat (mg/kg)}}{2}$$

annähernd richtige Werte.

* Auch die Chloridbestimmung mit Quecksilber(II)-nitrat kann verwendet werden; vgl. G. Gad u. M. Manthey[5].

2. An Stelle der bisher noch vielfach üblichen „*Sulfatkontrolle*" wird die *Bestimmung der mval-Summe der Anionen bzw. Kationen* — besonders im Hinblick auf spätere Prüfungen der Konstanz bzw. Veränderlichkeit im Mineralstoffgehalt der Quellen — in einfacherer Form mit Hilfe von *Ionenaustauschern* empfohlen und beschrieben.

Literatur.

[1] Blumer, M.: Experientia **9**, 351 (1948). — [2] Djurfeldt, R., u. O. Samuelson: Acta chim. scand. (Kopenhagen) **4**, 165 (1950). — [3] Fresenius, R.: Handbuch d. Lebensmittelchemie, Bd. VIII 3, S. 140. — [4] Gad, G., u. E. Fürstenau: Gesundheitsing. **74**, 199 (1953); vgl. diese Z. **140**, 151 (1954). — [5] Gad, G., u. M. Manthey: Gas- und Wasserfach, Ausg. Wasser **95**, 107 (1954); vgl. diese Z. **142**, 150 (1954). — [6] Gangl, J., u. A. Waschkan: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **22**, 78 (1937); vgl. diese Z. **120**, 357 (1940). — [7] Haase, L. W.: Deutsche Einheitsverf. z. Wasser-, Abwasser- u. Schlammuntersuchung, S. 16, 106, 120. Weinheim: Verlag Chemie 1954. — [8] Hoek, H.: Chimia **2**, 227 (1948). — [9] Kopecky, J.: Österr. Wasserwirtsch. **4**, 11 (1952). — [10] Lescoeur, L.: Ann. Inst. d'Hydrologie et de Climatologie XXII, 59 (1951). — [11] Lescoeur, L.: La Chimie et la Physico-Chimie au service de l'Hydrologie moderne, S. 16. Paris: Vigot Frères 1952. — [12] Merck, E.: Untersuchung von Trink-, Brauch- u. Kesselspeisewasser, S. 6. Darmstadt 1951. — [13] Olszewski, W.: Handb. d. Lebensmittelchemie, Bd. VIII/2, S. 30, 50, 297. — [14] Quentin, K.-E.: Münch. Med. Wschr. **93**, 504 (1951). — [15] Quentin, K.-E.: Mineralwasser-Ztg. **5**, 267 (1952). — Heilbad u. Kurort **5**, 33 (1953). — [16] Samuelson, O.: Ion Exchangers in Analytical Chemistry, S. 166. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1953. — [17] Sokoloff, W. P.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **5**, 336 (1933); vgl. diese Z. **99**, 67 (1934). — [18] Soucl, S. W.: Balneologe **6**, 201 (1939). — [19] Stooff, H.: Z. Kurortwissensch. **2**, 91 (1932). — [20] Strohecker, R.: in J. D'Ans, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, Ergänzungswerk, S. 220. Berlin: Springer 1939. — [21] *Testing Methods*: J. Amer. Water Works Assoc. **45**, 101 (1953). — [22] Tillmans, J.: Die chem. Unters. v. Wasser u. Abwasser, 1. Aufl., S. 19, 88. Halle/Saale: W. Knapp 1915. — [23] Wickbold, R.: diese Z. **132**, 241, 321, 401 (1951).

Chemierat Dr. K.-E. Quentin, München 13, Nordendstr. 10.

Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Universität Göttingen.

Nachweis von Palladium mit Piaselenol.

Von

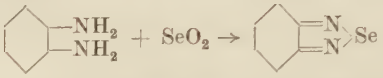
Max Ziegler und Oskar Glemser.

Mit 1 Textabbildung.

(*Eingegangen am 10. Februar 1955.*)

Nach Fritzmann[3] geben Palladium(II)-halogenide mit organischen Selenverbindungen vom Typ R_2Se (R = Alkyl, Aryl) komplexe Verbindungen der Zusammensetzung $[PdX_2 \cdot (R_2Se)_2]$. Sie sind teils leichter, teils schwer löslich in Wasser. Das orangerote $[PdCl_2 \cdot (Se(C_6H_5)_2)_2]$ ist auch in organischen Lösungsmitteln schwer löslich.

Wir haben nun gefunden, daß das von Hinsberg[4] erstmalig durch Einwirkung von seleniger Säure auf o-Phenylendiamin nach



gewonnene 3,4-Benzo-1,2,5-Selenodiazol, auch Piaselenol genannt, in methylalkoholischer Lösung mit Palladium(II)-chlorid einen sehr schwer löslichen Niederschlag bildet, der zum Nachweis des Palladiums geeignet ist.

Darstellung des Piaselenols. Zu der wäßrigen Lösung von 1 Mol o-Phenylendiamin fügt man unter Umschwenken eine Lösung von 1 Mol H_2SeO_3 in wenig Wasser zu. Nach schwachem Erwärmen auf etwa 60° C läßt man zwei Stunden stehen, filtriert die entstandenen gelbweißen Nadeln ab und wäscht sie mit Wasser aus. Nach 2—3maligem Umkristallisieren zeigen die jetzt weißen Nadeln den geforderten Schmelzpunkt von 76° C. Piaselenol ist an Luft beständig; es löst sich gut in Methyl- und Äthylalkohol.

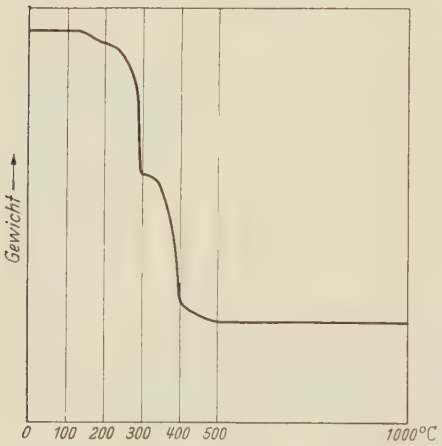
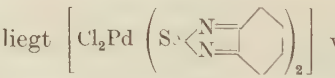


Abb. 1.
Abbau von Palladium(II)-chloridpiaselenol mit der Thermowaage.

Darstellung der Palladiumverbindung. Zu einer schwach salzsauren Palladium(II)-chloridlösung gibt man eine 0,5%ige Lösung von Piaselenol in Methylalkohol in geringem Überschuß und coaguliert anschließend den gebildeten Niederschlag durch schwaches Erwärmen. Man läßt abkühlen, filtriert, wäscht wiederholt mit Methylalkohol aus und trocknet die ockergelbe Verbindung bei 105—110° C.

Analyse. Einwaage: 5,912 mg; gefunden: 5,80 mg CO_2; Einwaage: 4,429 mg; gefunden 0,0409 ml N_2 (24° C; 744 Torr).

Berechnet für $PdCl_2 \cdot 2$ Piaselenol: 26,51% C; 10,31% N; gefunden: 26,7% C; 10,39% N.

Nach der Analyse liegt  vor. Die Verbindung wurde mit der Thermowaage abgebaut (vgl. Abb. 1). Sie zersetzt sich oberhalb 140° C, dabei wird das Piaselenol in 2 Stufen abgegeben, doch ist auch teilweise Reduktion zu Palladium zu beobachten.

Löslichkeit. Palladium(II)-chloridpiaselenol ist praktisch unlöslich in allen Lösungsmitteln. Kaliumcyanid löst aber unter Bildung von

$K_2[Pd(CN)_4]$, Kaliumrhodanid unter Bildung von $K_2[Pd(SCN)_4]$. Alkalirhodanide verhindern in saurer Lösung die Fällung des Palladium(II)-chloridpiaselenols.

Nachweis des Palladiums.

Arbeitsvorschrift. 1 ml der schwach salzsauren Probelösung wird im Reagensglas mit 5 Tropfen einer 0,5%igen methylalkoholischen Lösung von Piaselenol versetzt. Man beobachtet im einfallenden Licht gegen einen dunklen Hintergrund. Die Fällungsempfindlichkeit ist in Tab. 1 vermerkt.

Tabelle 1. *Fällungsempfindlichkeit von Palladium mit Piaselenol.*

Pd: H_2O	Reaktion
1: 1000	starke gelbe Fällung
1: 10000	starke gelbe Fällung
1: 100000	deutliche weiße Trübung
1: 250000	weiße Trübung
1: 500000	soeben erkennbare weiße Opalescenz

Das Verhalten von Fremd-Ionen ist aus Tab. 2 zu entnehmen.

Tabelle 2. *Einfluß von Fremd-Ionen auf den Nachweis des Palladiums mit Piaselenol.*

Ion	Konzentration	Reaktion	Acidität der Lösung
Pt^{4+}	1:1000	keine	schwach salzsauer
Rh^{3+}	1:1000	„	„ „
Fe^{3+}	1:100	„	„ „
Co^{2+}	1:1000	„	„ „
Ni^{2+}	1:100	„	„ „
Cu^{2+}	1:1000	„	„ „
Au^{3+}	1:1000	„	deutlich salzsauer *
Ag^{+}	1:300	„	reine $AgNO_3$-Lsg.**
Cd^{2+}	1:2000	langs. Fällung eines weißen Niederschl.	neutral od. salzs.***

* $p_H < 1$; in neutraler Lösung fällt ein Niederschlag.
** Bei höherer Ag^+-Konzentration tritt Fällung ein.
*** Über verschiedene Cadmiumhalogenidpiaselenole, sowie auch Kupfer- und Silberverbindungen des Piaselenols wird in Kürze berichtet.

Nachweisempfindlichkeit. Die Nachweisempfindlichkeit des Pd^{2+} beträgt in schwach salzsaurer Lösung 2 μg Pd/ml, d. h. 1:500000 und 4 μg Pd/ml neben der 100fachen Menge Pt^{4+}.

Zum Vergleich sind in Tab. 3 (S. 32) andere Nachweisreaktionen des Palladiums aufgeführt.

Der Nachweis des Palladiums mit Piaselenol ist also den anderen Nachweisreaktionen ebenbürtig. Er zeichnet sich durch seine hohe Empfindlichkeit und große Spezifität aus. Von Vorteil ist die leichte Darstellung und gute Haltbarkeit des Reagenses.

Tabelle 3. *Nachweisreaktionen des Palladiums.*

Reagens	Nachweisempfindlichkeit µg	Grenzkonzentr.	Störungen	Literatur
Diacetyldioxim	10	1:10000		5, 7, 8
Zinn(II)-chlorid	0,04	1:50000	Rh	6
HgJ_2	0,08	1:630000	Ag, Au	1, 2
Piaselenol	2	1:500000	Cd	

Die Brauchbarkeit des Palladium(II)-chloridpiaselenols für quantitative Bestimmungen wird zur Zeit geprüft.

Zusammenfassung.

Es wird eine empfindliche Nachweisreaktion des Palladiums beschrieben, die auf der Bildung von schwerlöslichem Palladium(II)-chloridpiaselenol beruht.

Der Nachweis ist selektiv. Das Reagens ist einfach darzustellen und gut haltbar. Die Stabilität der Palladiumverbindung wurde näher untersucht.

Der Firma Degussa AG, Hanau a. M., sind wir für Unterstützung sehr zu Dank verbunden.

Literatur.

[1] Feigl, F.: Chem. and Ind. **16**, 1161 (1938). — [2] Feigl, F., and H. Gentil: in F. Feigl: Spot Tests I, S. 131 (1954).— [3] Fritzmann, E.: Z. anorg. allg. Chem. **133**, 119 (1924). — [4] Hinsberg, O.: Ber. dtsch. chem. Ges. **22**, 862, 2895 (1889). — [5] Jander, W.: Z. anorg. allg. Chem. **199**, 310 (1931). — [6] Tananaeff, N. A., u. K. A. Dolgow: Chem. Abstr. **24**, 1312 (1930). — [7] Whitmore, W. F., u. H. Schneider: Mikrochemie **17**, 287, 301 (1935); vgl. diese Z. **106**, 105 (1936). — [8] Wunder, M., u. V. Thüringer: diese Z. **52**, 101 (1913).

Prof. Dr. O. Glemser, Göttingen, Hospitalstr. 8—10.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Die Ausführung potentiometrischer Titrationen im Ultramikromaßstab beschreiben I. P. Alimarin und M. N. Petrikova[1]. Es werden Bestimmungen von Eisen in Mohrschem Salz (Titration mit 0,01 n $K_2Cr_2O_7$-Lösung oder 0,1 n $KMnO_4$-Lösung), von Chrom in Dichromat (mit 0,01 n $FeSO_4$-Lösung oder 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung) und von Vanadium in Vanadat (mit 0,01 n $FeSO_4$-Lösung) beschrieben. Alle Analysen wurden in einem Flüssigkeitsvolumen von 1—3 µl ausgeführt. Die Mengen der zu bestimmenden Metalle lagen zwischen $1 \cdot 10^{-7}$ und $3 \cdot 10^{-6}$ g. In

[1] Ž. anal. Chim. **9**, 127—133 (1954) [Russisch]. Akad. Wiss., Moskau.

9 mitgeteilten Beleganalysen betrugen die Fehler $\pm 3\%$. Abb. 1 zeigt das Titrationsgefäß, das aus einer Capillare von 1—2 mm $\varnothing$ durch Einschmelzen eines Platindrahtes hergestellt wird. Das in Form eines Mikrobechers ausgebildete rechte Ende der Capillare dient zur Aufnahme der Probelösung. Das Titrationsgefäß wird im Inneren einer Feuchtluftkammer auf dem Objekttisch eines Mikroskops horizontal festgekittet. Der Platindraht dient als Indicatorelektrode. Ein Quecksilbertropfen im linken Teil der Capillare vermittelt den Kontakt zur Zuleitung des Meßgerätes. Eine Kalomelelektrode mit einem capillarförmigen Ansatz, der mit KCl-haltigem Agar-Agargel gefüllt ist und als Strombrücke in die Analysenlösung eintaucht, ist die Bezugselektrode. Eine Injektionsspritze mit Mikrometerschraube wird als Bürette verwendet. Die Durchmischung der Flüssigkeit im Titrationsgefäß wird durch Aufblasen eines Gasstromes aus einer feinen Capillare auf die Oberfläche der Flüssigkeit bewirkt. Vier Mikromanipulatoren sind erforderlich, um die Geräte in die zur Ausführung der Titration notwendige Lage zu bringen. Als Meßgerät wird ein Potentiometer (vom Typ PPTV-1) und ein Galvanometer mit der Empfindlichkeit 10^{-8} A verwendet. Die Arbeitsweise entspricht im Prinzip genau dem Makroverfahren. W. Antoni.

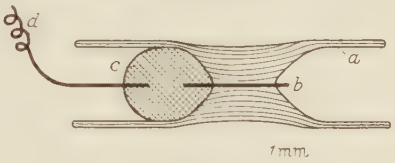


Abb. 1. Titrationsgefäß nach Alimarin und Petrikova. *a* Capillare, *b* Platindraht, *c* Hg-Kontakt, *d* Verbindungsleitung.

Zur Hochfrequenzpapyrographie haben Y. Hashimoto und I. Mori[1] ergänzend festgestellt[2], daß der Nachweis nur dann mit größter Empfindlichkeit gelingt, wenn mit einer für die Einzelsubstanz spezifischen Frequenz gearbeitet wird, die zwischen 500 und 5000 kHz liegt. Wesentlich ist ferner, daß durch Verwendung einheitlichen Papiers und vom Lösungsmittel wirklich vollständig befreiter Chromatogramme ein hinreichend tiefer Nullwert erreicht wird, so daß sich Fleckenzentren z. B. auch bei verwaschenen Flecken mit hinreichender Genauigkeit ermitteln lassen. Die Grenze des Verfahrens ist zur Zeit noch durch die Papierbeschaffenheit bestimmt. Immerhin läßt sich noch 1 μg anorganischer Substanz feststellen.

K. Cruse.

Papierelektrophorese. *Die Elektrophorese auf Papier zwischen Glasplatten* wird durch Oberflächenkräfte und durch den Druck, mit dem die Glasplatten aneinandergepreßt sind, ungünstig beeinflußt. Abhilfe kann durch das von verschiedenen Autoren empfohlene Bestreichen der Glasplatten mit Vaseline, Paraffinöl, Transformatorenöl u. dgl. geschaffen werden. B. Měchura[3] empfiehlt dazu eine verbesserte Arbeitsweise, bei welcher ebenso gute Resultate erzielt werden wie in der feuchten Kammer. Man taucht die feuchten Papierstreifen in ein erkaltetes Gemisch von 1 Teil weißem Paraffin von hohem Schmelzpunkt und 9 Teilen reinem Paraffinöl, bewegt die Streifen in der Flüssigkeit einige Male hin und her, um die Luftblasen zu entfernen und bringt dann durch Hin- und Herbewegen eines Glasstabs in die horizontale Ebene. Während der Elektrophorese liegt also der Streifen in einer Paraffinschmelze. Nach Beendigung der Elektrophorese entfernt man den Überschuß an Paraffingemisch mit einem Glasstab, legt den Streifen auf Filtrierpapier und bringt ihn in einen auf 100° C geheizten Trockenschrank. Nach 10 min entfettet man in 2 Benzinbädern und verfährt weiter wie üblich. A. Kurtenacker.

---

[1] Nature (London) **172**, 542—543 (1953). College Pharmacy, Kobe (Japan).

[2] Hashimoto, Y, und I. Mori: J. pharmac. Soc. Japan **72**, 1532 (1952); vgl. diese Z. **140**, 286 (1953).

[3] Chem. Listy **48**, 463 (1954) [Tschechisch]. Psychiatr. Klinik, Univ. Prag.

D. J. R. Laurence[1] beschreibt eine *automatische Aufzeichnungsmethode von Papierelektrophoresestreifen.* Die Proteinanreicherungen, die mit Amidoschwarz 10 B angefärbt sind, werden von einer Lichtquelle durchstrahlt; mit einem Sekundär-Elektronenvervielfacher wird die optische Durchlässigkeit aufgenommen. Der Photostrom ist der Durchlässigkeit proportional und wird nach Verstärkung von einem selbstschreibenden Milliamperemeter aufgezeichnet. H. Pohl.

Ein Gerät zur photometrischen Auswertung von Papierelektrophoresestreifen, das nach dem Anfärben die reflektierte Lichtmenge mißt, beschreiben D. Kolmar und J. Wendler[2]. Die Farbstoffintensität wird in Abhängigkeit von der Lage auf dem Streifen kontinuierlich registriert. Ein Umzeichnen der Kurven in logarithmische Werte sowie ein Durchsichtigmachen des Streifens erübrigt sich, da das Diagramm zur Bestimmung der jeweiligen Farbstoffkonzentration direkt planimetriert werden kann. Das Prinzipschaltbild des Gerätes, das im wesentlichen aus 2 Photozellen und entsprechenden Verstärkerröhren besteht, ist im Original angegeben. K. Brodersen.

Zur papierelektrophoretischen Trennung anorganischer Ionen liegen Untersuchungen von T. R. Sato, W. P. Norris und H. H. Strain[3] vor, die sich vor allem mit der Feststellung der Reihenfolge beschäftigen, in der die anorganischen Ionen wandern, und außerdem mit den Faktoren, von denen diese Reihenfolge abhängig ist. — Auf 30 cm lange und 10—20 cm breite Papiere (Eaton-Dikeman Co., Nr. 301) werden jeweils 50 μl 0,001—0,01 m Lösungen entsprechend dem früher von H. H. Strain[4] bzw. H. H. Strain und J. C. Sullivan[5] angegebenen Verfahren unter Verwendung verschiedenartigster Elektrolytlösungen elektrochromatographiert (5—13 V/cm). Bei Lösungen großer Pufferkapazität werden die Elektroden direkt ans Papier angelegt, bei verdünnten Lösungen starker Elektrolyte werden sie mit den Papierenden in die Lösung eingetaucht. Das Pherogramm wird durch Besprühen mit spezifischen Reagentien wie z. B. Dithiooxamid in Methanol identifiziert. Einige Trennungen sind auch auf 1–2 m langen 45 cm breiten Papieren nach dem Verfahren von T. R. Sato, W. Kisieleski, W. P. Norris und H. H. Strain[6] ausgeführt (0,5—2 Tage Elektrolyse). Zur Identifizierung dienen dann radioaktive Leitsalze nach dem Verfahren von H. H. Strain und G. W. Murphy[7]. — Die Reihenfolge der Wanderung hängt ausschlaggebend von der Elektrolytlösung ab. In den binären Gemischen Ag—Cu, Ag—Ni und Cu—Ni werden stets sämtliche überhaupt möglichen $[(n) - 1)!]$ Varianten (hier also 6) der Relativwanderung beobachtet, bei den ternären Gemischen jedoch nur 14 von 24. Es versteht sich von selbst, daß p_H-Wert und Gehalt an Komplexbildner die Richtung der Wanderung einzelner Ionen umkehren können. — Die Reihenfolge der Wanderung Seltener Erden[8] ist ebenfalls von der Natur und Konzentration der Elektrolytlösung stark abhängig. Milchsäurelösung wird bevorzugt. Wird ein Komplexbildner gewissermaßen als Schranke in den Wanderweg gelegt, so tritt dort oft (z. B. für

[1] Biochemic. J. (Proc.) **56**, XLV (1954). Postgraduate Medical School, London.

[2] Dtsch. Gesundheitswes. **8**, 1519—1522 (1953). Charite, Berlin.

[3] Analyt. Chemistry **26**, 267—271 (1954). Argonne Nation. Lab., Lemont, Ill. (USA); vgl. M. Lederer, Anal. chim. Acta (Amsterdam) **7**, 458 (1952); vgl. diese Z. **141**, 131 (1954).

[4] Analyt. Chemistry **24**, 356 (1952); vgl. diese Z. **137**, 447 (1952/53).

[5] Analyt. Chemistry **23**, 816 (1951); vgl. diese Z. **136**, 139 (1952).

[6] Analyt. Chemistry **25**, 438 (1953); vgl. diese Z. **142**, 293 (1954).

[7] Analyt. Chemistry **24**, 50 (1952).

[8] Lederer, M.: C. R. Acad. Sci (Paris) **256**, 200 (1953). — Sato, T. R., H. Diamond, W. P. Norris and H. H. Strain: J. Amer. chem. Soc. **74**, 6154 (1952); vgl. diese Z. **141**, 454 (1954).

Cu, Ag oder Ni mit KCN) eine Umkehr der Wanderungsrichtung ein. Ionen, die keinen Komplex bilden, wandern ungestört weiter. — Auch die unterschiedliche Adsorbierbarkeit der Ionen oder Komplexe bewirkt eine Veränderung der Reihenfolge der Wanderung. An Yttrium wird gezeigt, daß Isotope gleichartig wandern. Auffällig ist, daß Cer und Yttrium in 0,1 m Milchsäure in den ersten 6 Std gleich schnell sind und erst bei sehr langer Elektrolyse sich gut trennen lassen. In 0,1 m Milchsäure nimmt die Beweglichkeit (durch Identifizierung mit chemischen Reagentien wie auch über Messung der Radioaktivität festgestellt) in der Reihenfolge ab: (Cs + Rb), Tl, (Ra + Ba + Sr + Ca), Cd, Co, (Ni + Zn), Pb, Cu, (^{90}Y + ^{91}Y + Nd), (Ce + Pm + Pr + Eu), Sc, U, Th, Bi, Po. — Hg^{II}, As, Nb, Zr, Hf, Bi und Sb wandern nicht, wenn die Elektroden auf dem Papier aufliegen. Bei Ru werden mehr als 8 Zonen beobachtet, die teils zur Anode wandern. Fe^{III} und Ag wandern als stark diffuse Zonen. In 24 Std gelingt eine Trennung von ^{233}U, ^{239}Pu und ^{230}Th. U wird von Th (beide in 0,01 m Lösung) in 1 Std getrennt (22 V/cm), beide lassen sich auch gut von Zr und Hf trennen. In Milchsäure kann Ra sogar von den Zerfallsprodukten getrennt werden: es wandert schneller als Blei, dieses wieder schneller als Bi, dessen Beweglichkeit sich von der des Po ausreichend unterscheidet. — Auch auf den Einfluß von organischen Säuren ist hingewiesen. — In *kontinuierlicher Elektrochromatographie* nach T. R. Sato, W. P. Norris und H. H. Strain[1] lassen sich Sr, Y, Ce und PO_4^{-}, auch Cs, Sr, Y, Co und PO_4^{-} oder das Sechskomponentengemisch Cs, Sr, Y, U, Zr und Nb einwandfrei in 0,1 m Milchsäure trennen. K. Cruse.

Die analytische Auswertung der starken Quellungsunterschiede von sulfonierten Polystyrolharzaustauschern gegenüber Lösungen schlägt C. Calmon[2] vor. Je weniger die Polystyrolmoleküle durch Divinylbenzolbrücken vernetzt sind, um so stärker quellen die Harze in Wasser und um so größere Quellungsunterschiede bestehen in Lösungen mit Ionen verschiedener Wertigkeit (Abnahme der Quellung z. B. in der Reihenfolge H^{+}, Mg^{++}, Cr^{3+}, Th^{4+}) und in verschieden starken und verschieden konzentrierten Säuren (z. B. Abnahme der Quellung mit steigender Säurekonzentration stark bei Salzsäure, gering bei Essigsäure). Man kann diese Eigenschaft zur Messung von p_H-Werten und zur Bestimmung der Dissoziationskonstanten von Säuren benutzen, ist dabei allerdings auf reine Lösungen beschränkt und erreicht nicht die Genauigkeit anderer bekannter Methoden. Wegen der Uneinheitlichkeit der einzelnen Harzteilchen bestimmt man am besten die Volumenänderung größerer (etwa 10 ml) Harzmengen, die man z. B. in eine Bürette füllt. Bei geringer Flüssigkeitsmenge kann man einzelne Körnchen unter dem Mikroskop ausmessen. Um gut meßbare Effekte zu erhalten, sollte das Harz nicht mehr als etwa 1% Divinylbenzolbrücken enthalten. F. Neumann.

Titrationen in Eisessiglösung. P. Sensi und G. G. Gallo[3] untersuchten die Titrierbarkeit verschiedener organischer Verbindungen, wie der *Alkali-* und *Erdalkalisalze organischer Säuren*, der *primären, sekundären* und *tertiären Amine, Aminosäuren, Aminoalkohole, Pyridin-, Chinolin-* und *Pyrazolonderivate, Hydrazine* und *Hydrazide, Sulfonamide* und *Hydrochloride verschiedener Basen*. Die Art der Verbindungen bedingt die Methode. Die erste, anwendbar auf die meisten der vorgenannten Substanzen, erfordert Auflösung der Einwaage von 100 mg in 50 ml Eisessig. Man titriert mit einer Lösung von 16,74 g 60%iger Perchlorsäure in 1 Liter Eisessig (0,1 n). Die zweite Methode umgeht die Schwierigkeit, den Eisessig wasserfrei zu

[1] Analyt. Chemistry **24**, 776 (1952); vgl. diese Z. **138**, 388 (1953).

[2] Analyt. Chemistry **25**, 490—492 (1953). Permutit Co., Birmingham, N. J. (USA).

[3] Ann. Chimica **43**, 453—477 (1953). Lab. Ric., Le Petit, S. p. A. I, Mailand (Italien).

erhalten, durch Zugabe von 10% Essigsäureanhydrid. Auch die 0,1 n Perchlorsäurelösung enthält die gleiche Menge Anhydrid. Diese Methode ist zur Bestimmung primärer und sekundärer Amine wegen ihrer Acetylierbarkeit ungeeignet. Dagegen lassen sich die Erdalkalisalze organischer Säuren, tertiäre Amine, Verbindungen mit N-haltigem, heterocyclischem Kern und Hydrazone gut titrieren. Die dritte Methode ist besonders zur Bestimmung von Chlorhydraten organischer Basen geeignet. Als Lösungsmittel benutzt man Eisessig, der 1% Quecksilber(II)-acetat enthält[1]. Alle Titrationen werden mit einem Ionometer und einer Glaselektrode wie üblich durchgeführt. Die Verff. teilen 65 Beispiele mit. H. Freytag.

Papierchromatographie. H. Sulser und O. Högl[2] geben in einer ausführlichen Arbeit *einen Überblick über die gebräuchlichsten quantitativen Methoden*, darunter über die quantitative Auswertung der Chromatogrammflecken mit Hilfe der Photographie und Photometrie. Dazu werden die getrennten Substanzen nach dem Sichtbarmachen in Kleinbild-Diapositive (24 × 36 mm) übergeführt, und die relative Schwärzung am Spektrallinien-Photometer ausgewertet. Mit Hilfe von Testproben wird eine Eichkurve aufgestellt, die jeweils für eine unbekannte Probe zu erneuern ist. Durch mehrere Bestimmungen einer Probe können Fehlermöglichkeiten, wie sie z. B. durch Ungleichheiten im Papier hervorgerufen werden, ausgeglichen werden. Verff. stellen eine Versuchsreihe auf mit Lösungen von *Alanin*, *Oxymethylfurfurol*, *Glycerin*, *Colaminchlorid* und *Cholinchlorid*. In einer Tabelle wird eine Zusammenstellung über das dazu verwandte Papier, die Lösungsmittelgemische und die Reagentien gegeben. Zur Sichtbarmachung wird das allgemein übliche Besprühen umgangen, indem man die Reagentien direkt in der Entwicklungsflüssigkeit auflöst; eine Störung in der Entwicklung des Chromatogramms wird dabei nicht beobachtet. Als günstigster Meßbereich wird für die untersuchten Substanzen eine Menge von 1,5 100 μg gefunden. Außerdem veröffentlichen Verff. noch Arbeitsvorschriften für die praktische Anwendung bei der *Bestimmung von Glycerin und Oxymethylfurfurol in Süßwein*. Bei Glycerin (R_f 0,47) wird ein Lösungsmittelgemisch von Äthylacetat, Pyridin und Wasser empfohlen (2,5:1,0:3,5), in dem Silbernitrat als Reagens gelöst wird; bei Oxymethylfurfurol (R_f 0,82) kommt eine Mischung von Butanol, Äthanol und Wasser (4,0:1,1:1,9) mit darin gelöstem Naphthoresorcin zur Anwendung. Andere Begleitstoffe der Weine wie Zucker, Sorbit und 2,3-Butylenglykol konnen einwandfrei getrennt werden. Die Methode scheint für Serienuntersuchungen besonders geeignet zu sein. Als Fehlergrenze wird ± 5 bis 10% angegeben. Einzelheiten und genaue Daten mögen der Originalliteratur entnommen werden. Doris Heiligmann.

Zur Reinigung von Phenol für die Papierchromatographie empfiehlt P. H. Mars[3] folgendes Vorgehen. 50 g Phenol bringt man eben zum Schmelzen und fügt dann 100 ml Petroläther zu, den man vorher auf eine Temperatur von 50 –55° C gebracht hat. Man hält unter kräftigem Schütteln das Gemisch auf dieser Temperatur, bis es homogen geworden ist. Dann fügt man 1—2 ml Wasser zu, wobei sich 2 Schichten bilden. Die wäßrige Schicht (etwa 5 ml) ist rot gefärbt, während die Petrolätherschicht farblos ist. Man schüttelt noch einige Male durch und läßt dann entmischen. Darauf gießt man die Petrolätherschicht ab und läßt das Phenol auskristallisieren. Nochmaliges Ausschütteln mit Petroläther liefert eine zweite Fraktion an Phenol. L. Acker.

---

[1] Pifer, C. W., and E. G. Wollish: Analyt. Chemistry **24**, 300 (1952); vgl. diese Z. **138**, 55 (1953).

[2] Mitt. Gebiete Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **44**, 79 –123 (1953). Eidgen. Gesundheitsamt, Bern (Schweiz).

[3] Pharmac. Weekbl. **88**, 319—320 (1953) [Holländisch]. Univ. Amsterdam.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

1. Elementaranalyse.

Einen direkt ablesbaren Strömungsmesser zur Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung bei der organischen Mikroanalyse konstruierten K. Hozumi und K. Imaeda[1]. Das Gerät ist aus Abb. 1 zu ersehen. Es ist durch eine Injektionsnadel als Capillarröhre gekennzeichnet, die leicht austauschbar ist. Zur Festigkeit des Geräts treten noch der weite erfaßbare Bereich der Strömungsgeschwindigkeit, die Handlichkeit, die Raumersparung sowie die rasche und genaue Ablesbarkeit als Vorteile hinzu. Die Dimensionen der Capillarröhre ermittelt man aus einem Nomogramm (Poisevillesche Gleichung). H. Freytag.

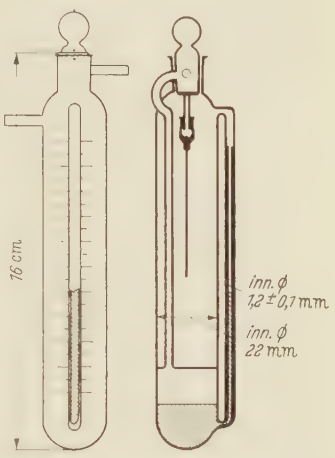


Abb. 1. Strömungsmesser nach Hozumi und Imaeda.

Stickstoff. M. Večeřa[2] *konstruierte eine automatische Apparatur zur Mikrostickstoffbestimmung nach* W. Zimmermann[3]. Die Apparatur ist dadurch gekennzeichnet, daß der Verbrennungsofen fest ist und die organische Substanz durch stufenweise Temperaturerhöhung verbrannt wird. Das Gerät ist aus Abb. 2a ersichtlich. Der elektrische Ofen Nr. 2 ist so gebaut, daß in ihm automatisch

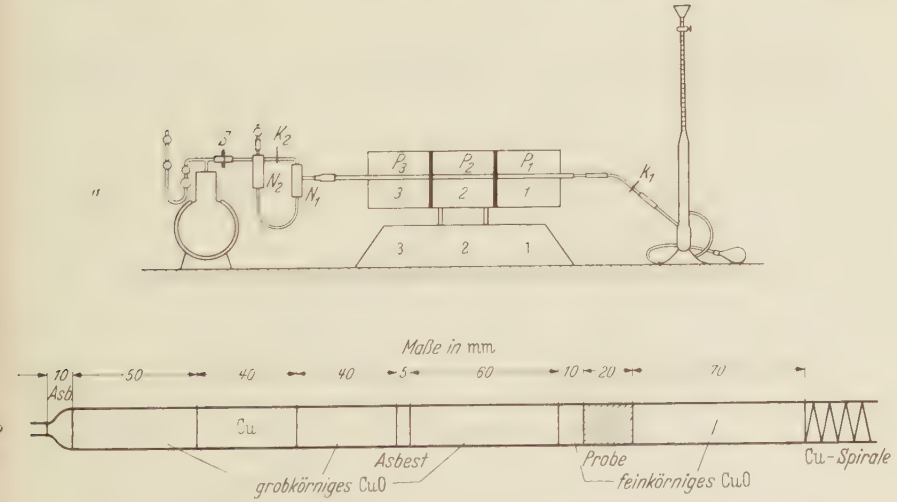


Abb. 2. Apparatur zur Stickstoffbestimmung nach Večeřa. *a* Schema. *b* Rohrfüllung.

[1] J. Pharmac. Soc. Japan **73**, 907—911 (1953) (nach engl. Zus.fass. ref.) [Japanisch]. Univ. Kyoto (Japan).

[2] Chem. Listy **47**, 1090—1093 (1953) [Tschechisch]. Pardubice-Ribitví (ČSR).

[3] Mikrochem. **31**, 42 (1943).

steigend binnen 8 min die Verbrennungstemperatur von 750–760°C erreicht wird. Die Öfen 1 und 3 werden auf 740—750° C geheizt. Ofen Nr. 3 dient zur Oxydation der Dämpfe bzw. zur Zersetzung solcher Produkte der Substanz, die beim Erhitzen in Ofen Nr. 2 entstehen und in der ersten Verbrennungsphase, bei der der Azotometerhahn verschlossen ist, in das Niveaugefäß eindringen. Dieser Ofen bewährt sich besonders bei flüssigen Substanzen. Das Verbrennungsrohr aus Quarz ist 500 mm lang, mit 0,8—0,9 mm innerem Durchmesser. Das Niveaugefäß N_1N_2 mit Quecksilber nach ZIMMERMANN besteht aus dickwandigem Glas. Der innere Durchmesser beider Gefäße ist 30 mm, die Höhe 90 mm. Das Kohlendioxyd wird aus 1 kg Trockeneis in einem 2 Liter-DEWAR-Gefäß in bekannter Weise gewonnen. Die Einwaage soll 0,3—0,5 ml Stickstoff entsprechen. Feste Stoffe wägt man in einem Quarzschiffchen ein, Flüssigkeiten saugt man in Capillaren mit Kaliumchlorid. Die Füllung des Verbrennungsrohres ist Abb. 2b zu entnehmen. Den Beschluß bildet eine 3 cm-Kupferspirale, die vor jeder Analyse frisch in Methanoldämpfen reduziert wird. Zur Verbrennung verbindet man alle Teile der Apparatur, heizt Ofen Nr. 1 an und beginnt gleichzeitig mit dem Durchspülen mittels Kohlendioxyd. Nach 5 min prüft man auf Mikrobläschen. Man schließt die Hähne K_1 und K_2, schaltet Ofen Nr. 3 ein und nach weiteren 5 min Nr. 2. Nach 12—15 min gleicht man das Niveau in den Quecksilbergefäßen aus und öffnet Hahn K_1. Durch vorsichtiges Heben des Niveaugefäßes N_1 bringt man den Quecksilberspiegel auf die ursprüngliche Höhe und reguliert die Gasgeschwindigkeit auf 4—5 Bläschen/min. Nach 5 min schaltet man die Öfen Nr. 2 und 3 aus, Nr. 1 erst dann, wenn die Größe der Gasblasen sich der von Mikrobläschen annähert, etwa 5—10 min später je nach Stickstoffgehalt. Gleichzeitig kühlt man das Verbrennungsrohr. Wenn Mikrobläschen auftreten, so entfernt man das Azotometer und ließt das Gasvolumen nach 15 min ab. Dieser Wert wird mit 2% wie üblich korrigiert. Eine Bestimmung dauert bei Serienanalysen (2 Azotometer, 2 Verbrennungsröhren) 50 min.

TH. D. PARKS, E. L. BASTIN, E. J. AGAZZI und F. R. BROOKS[1] beschreiben eine verbesserte Ausführung der DUMAS-*Methode zur Mikrobestimmung von Stickstoff*. Die Fehler, die bei den bisherigen Arbeitsweisen durch unvollständige Oxydation von

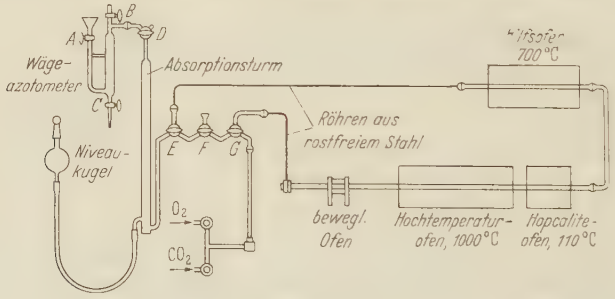


Abb. 3. Apparat zur Stickstoffbestimmung nach PARKS u. Mitarb.

Methan und durch unvollständige Verbrennung des kohligen Pyrolyserückstandes entstehen können, werden dabei vermieden. 25 mg Probe mit etwa 0,5 bis 2,0 mg Stickstoff werden im CO_2-Strom verdampft, die Gase werden entsprechend dem Vorschlage von W. KIRSTEN[2] nicht über CuO sondern über Nickeloxyd bei

[1] Analyt. Chemistry **26**, 229—232 (1954). Shell Developm. Co., Emeryville, Calif. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **19**, 925 (1947); **22**, 358 (1951); vgl. diese Z. **137**, 43 (1952/53).

1000° C oxydiert und dann zur Rückoxydation des bei der hohen Temperatur entstandenen Kohlenoxyds über auf etwa 110° C erhitzten Hopcalit geleitet. Das bei der Pyrolyse entstandene Methan wird anschließend über hochaktivem Kupferoxyd (gefälltes Gemisch von CuO + 1% Fe_2O_3) bei 700° C verbrannt. Der kohlige Rückstand wird hierauf im Sauerstoffstrom vollständig verbrannt, wobei etwa zurückgehaltener Stickstoff frei wird. Der Stickstoff wird im Azotometer aufgefangen, es wird aber nicht das Volumen abgelesen, sondern nach C. W. Koch, T. R. Simonson und V. H. Tashinian[1] das verdrängte Quecksilber gewogen. In Abb. 3 ist die verwendete Apparatur schematisch dargestellt. Wegen der sehr ausführlichen Durchführungsvorschrift sei auf das Original verwiesen.

Untersuchungen über Analysenfehler bei Kjeldahl-*Aufschlüssen im zugeschmolzenen Rohr* nach L. M. White und M. C. Long[2] führte P. R. W. Baker[3] aus. Es ergab sich, daß bei Anwendung eines selenhaltigen Katalysators (9 g $HgSO_4$ + 2 g Selen) bereits bei einer Aufschlußtemperatur von 420° C Verluste infolge Zersetzung des Ammoniaks aufzutreten beginnen, also bei einer um etwa 50° C niedrigeren Temperatur als ohne Selen. Die Ammoniakzersetzung macht sich erst bemerkbar, wenn die Probe vollständig zerstört ist.

Am Beispiel der Kjeldahlisierung des Harnstoffs bestätigen G.-M. Schwab und E. Schwab-Agallidis[4] ihre früheren Vermutungen[5], daß intermediäre Sulfonsäuren die Kjeldahl-Reaktion beschleunigen. Da intermediäre Sulfolyseprodukte des Harnstoffs auch andere Kjeldahlisierungen katalysieren, dürften Sulfaminsäure oder ihre Derivate stets das erste Angriffsprodukt von Schwefelsäure auf den organisch gebundenen Stickstoff sein. Dadurch würde er der Oxydation, der Kohlenstoff und Wasserstoff glatt unterliegen, entzogen bleiben und durch Kettenabbruchsreaktionen (vgl. Orig.) in Ammoniumsulfat übergehen.

Ein Verfahren zur colorimetrischen Mikrobestimmung des Proteinstickstoffs gründen R. A. Boissonnas und C. H. Haselbach[6] auf die Überführung in Ammoniak und dessen Messung mit Hilfe der Ninhydrinreaktion, die nach S. Moore und W. H. Stein[7] mit einem hydrindantinhaltigen Reagens durchgeführt wird. Das früher[7] verwendete Reduktionsmittel ($SnCl_2$) wird durch Natriumborhydrid ($NaBH_4$) ersetzt. 0,5–15 µg Proteinstickstoff (Optimum 5 µg) können mit einer mittleren Abweichung von ±2% erfaßt werden. — *Ausführung.* Der Kjeldahl-Aufschluß erfolgt in Reagensgläsern (150 × 15 mm), von denen 50 Stück gleichzeitig auf einem passenden Gestell erhitzt werden können (Abbildung im Original). Von den zu untersuchenden Proben pipettiert man Mengen von weniger als 1 ml in ein Reagensglas und setzt gleichzeitig 2 Standardproben mit 5 µg N und 2 Blindproben an. In jedes Reagensglas kommen dann 0,3 ml Aufschlußreagens (200 ml reinste Schwefelsäure + 200 ml 0,2%ige $HgCl_2$-Lösung) und nach 20 min langem Erhitzen 0,1 ml Perhydrol. Hierauf wird 2 Std lang so weit erhitzt, daß sich die Schwefelsäure 3 cm oberhalb des Bodens kondensiert und zurückfließt. Nach dem

[1] Analyt. Chemistry **21**, 1133 (1949); vgl. diese Z. **131**, 448 (1950).
[2] Analyt. Chemistry **23**, 363 (1951); vgl. diese Z. **135**, 450 (1952).
[3] Analyst (London) **78**, 500—501 (1953). Wellcome Res. Lab., Beckenham, Kent (England).
[4] Angew. Chem. **65**, 418—421 (1953). Univ. München.
[5] G.-M. Schwab u. E. Schwab-Agallidis, J. Amer. chem. Soc. **73**, 803 (1951).
[6] Helv. chim. Acta **36**, 576—581 (1953). Univ. Genf.
[7] J. biol. Chemistry **176**, 367 (1948); vgl. diese Z. **135**, 206, 209 (1952).

Auskühlen unter einer Schutzkappe aus Aluminium bringt man mit dem Neutralisationsgemisch (siehe unten) auf p_H 4,6, fügt 1 ml Reagenslösung (siehe unten) zu, schüttelt und erhitzt genau 30 min im siedenden Wasserbad. Beim Abkühlen schlägt die zuerst violette Farbe nach Blau um. Innerhalb 1 Std photometriert man gegen die Blindprobe und liest aus der Eichkurve ab. Bei hoher Absorption (mehr als 5 μg N) verdünnt man mit einem 1:1-Gemisch von Äthanol oder n-Propanol und Wasser. Die Eichkurven erstellt man für verschiedene Verdünnungen. — *Neutralisationslösung.* Man löst 117,5 g $LiOH \cdot H_2O$ und 578 g $CH_3COOLi \cdot 2\,H_2O$ oder 352,5 g $LiOH \cdot H_2O$ und 320 ml Eisessig in 3 Liter Wasser, filtriert durch einen mit Celite 535 versehenen Filtertiegel, versetzt das klare Filtrat mit 1 Liter Methylcellosolve (Äthylenglykolmonomethyläther) und verdünnt mit Wasser auf 5 Liter. — *Reagenslösung.* Man löst 20 g reinstes Ninhydrin in 500 ml Methylcellosolve, mischt mit einer Lösung von 0,3 g $NaBH_4$ in 500 ml Wasser und bewahrt unter Stickstoff auf. H. Freytag.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Eine capillaranalytische Methode zur Trennung organischer Verbindungen entwickelten R. C. Vasisth und M. S. Muthana[1], die an Gemischen von *Phenanthren-Anthracen, Naphthalin-Diphenyl,* α- und β-*Naphthol* sowie *Hydrochinon-Resorcin* erprobt wurde. Das betreffende Gemisch löst man in einem flüchtigen Lösungsmittel, bringt diese Lösung in eine offene Schale und hängt einen Filterpapierstreifen (Whatman Nr. 3) so ein, daß sein unteres Ende eintaucht. Man läßt das Lösungsmittel verdampfen, bis sich etwa 0,5 g der zu untersuchenden Substanz am unteren Streifenende abgelagert haben. Hierauf taucht man den Streifen in reines Lösungsmittel(gemisch) und stülpt eine Glasglocke darüber, die an der Basis eine Öffnung hat, die langsames Verdunsten ermöglicht. Durch Veränderung der Öffnung läßt sich die Verdampfungsgeschwindigkeit regulieren. Es kommt zur Ausbildung einer deutlichen Zone. In diesem Stadium ist die Trennung zu unterbrechen, weil sonst die untere Zone die obere wieder erreicht. Man zerschneidet das Papier zwischen beiden Zonen und behandelt beide Substanzanteile, wie beschrieben, so lange, bis reine Fraktionen erhalten werden, feststellbar am Schmelzpunkt der Komponenten. Im Falle von Hydrochinon-Resorcin wirkt erschwerend, daß beide Verbindungen schon im Papier leicht auskristallisieren und ohne dessen Beschädigung nicht zu entfernen sind. H. Freytag.

Über die Bestimmung von organischen Verbindungen durch Oxydation mit Dichromat stellten M. J. Cardone und J. W. Compton[2] Untersuchungen an. Der Dichromatüberschuß kann nach vollendeter Oxydation auf einfache Art spektrophotometrisch festgestellt werden. Saure Dichromatlösungen besitzen nämlich im UV-Gebiet ein scharf ausgeprägtes Absorptionsmaximum bei 349 mμ, während das durch Reduktion entstandene Chrom(III)-salz besonders in Anwesenheit von Phosphorsäure bei dieser Wellenlänge praktisch gar nicht absorbiert, also die Dichromatmessung auch nicht stört. Das Beersche Gesetz ist im Bereich von 0,12 0,30 mÄquiv. Dichromat erfüllt. Die Konzentration der Lösung an Schwefelsäure soll kleiner als 0,45 m, die an Phosphorsäure etwa 5 m sein. Nach den durchgeführten Versuchen ist das Dichromatverfahren brauchbar für *Glycerin* (quantitative Oxydation zu CO_2), *Formaldehyd* (CO_2), *Acetaldehyd* (Essigsäure),

[1] Nature (London) **172**, 862—863 (1953). Inst. Sci., Bangalore und Inst. Technol., Kharagpur (Indien).

[2] Analyt. Chemistry **24**, 1903—1908 (1952). Wyandotte Chemicals Corp., Wyandotte, Mich. (USA).

Ameisensäure (CO_2), *Äthylenglykol* (CO_2), *Diäthylenglykol* (CO_2), *Oxalsäure* (CO_2), *Glykolsäure* (CO_2). Essigsäure wird nicht oxydiert. Die Genauigkeit wird mit $\pm$ 0,06 Oxydationsäquivalenten bei einem Gesamtverbrauch von 20 Äquiv. angegeben. — *Ausführung.* Man versetzt 10,0 ml Standard-$K_2Cr_2O_7$-Lösung mit so viel Wasser, daß ein Endvolumen von 50 ml erreicht wird, fügt 25 ml (fallsweise auch weniger) konz. Schwefelsäure zu, kühlt und läßt 10 ml der zu prüfenden Lösung (mit etwa 10—40 mg Substanz) zufließen. Dann erhitzt man 30 min oder länger unter Rückfluß auf dem siedenden Wasserbade, füllt im Meßkolben zur Marke auf, versetzt einen passenden Teil der Lösung im 100 ml-Meßkolben mit 50 ml 10 m Phosphorsäure, füllt zur Marke auf und mißt im Spektrophotometer bei 349 mμ.

Nach weiteren Versuchen von M. J. Cardone und J. W. Compton[1] hängt der Oxydationsverlauf von *Diäthylenglykol* weitgehend, aber jeweils gut reproduzierbar, von der Schwefelsäurekonzentration der Lösung ab. Bei 0,5—2stündigem Erhitzen werden in 12,5-, 25- bzw. 50%iger Schwefelsäure je Mol des Glykols 14, 16 bzw. 20 Oxydationsäquivalente verbraucht. Die letzte Zahl entspricht quantitativer CO_2-Bildung; welche Produkte in den schwächer sauren Lösungen entstehen, konnte nicht festgestellt werden. *Äthylenglykol* wird bei jeder der genannten H_2SO_4-Konzentrationen vollständig zu CO_2 oxydiert. In einem *Diäthylenglykol-Äthylenglykolgemisch* können also die Gehalte der beiden Bestandteile ermittelt werden, indem man z. B. einmal in 50%iger, das andere Mal in 25%iger Schwefelsäure oxydiert. Es lassen sich in bekannter Weise 2 Gleichungen aufstellen, aus denen die Konzentrationen an Diäthylenglykol und Äthylenglykol zu berechnen sind. Wie bei allen indirekten Analysen sind nur dann brauchbare Resultate zu erwarten, wenn die beiden Komponenten in ungefähr gleicher Größenordnung vorliegen. Für Gehalte von wenigstens 30% an dem in kleinerer Menge vorhandenen Bestandteil wurde eine Genauigkeit von etwa $\pm$ 5% ermittelt. A. Schleicher.

Eine Modifikation der C-Methylbestimmungsmethode bei Verwendung kleinster Substanzmengen wird von C. F. Garbers, H. Schmid und P. Karrer[2] mitgeteilt. Die Modifikation besteht darin, daß die durch Oxydation gebildete Essigsäure nicht titriert sondern papierchromatographisch bestimmt wird. Dadurch können noch 50 μg Essigsäure ermittelt werden, so daß für eine Analyse 0,2 bis 0,4 mg Substanz ausreichen. Es ist darauf zu achten, daß die Blindwerte nicht größer als 5 μg Essigsäure sind, wozu eine Reinigung des verwendeten Chromtrioxyds notwendig ist. Man löst 22,33 g Chromtrioxyd in 166 ml bidest. Wasser und filtriert nach 24 Std durch einen feinporigen Glasfiltertiegel. Unter Eiskühlung setzt man 42 ml konz. Schwefelsäure zu, kocht 16 Std unter Rückfluß und destilliert unter Konstanthaltung des Flüssigkeitsvolumens 350 ml Wasser ab. Darauf wird das Siedegefäß an die C-Methylbestimmungsapparatur angeschlossen und unter Konstanthaltung des Volumens werden 25 ml Wasser abdestilliert. Das Destillat wird auf Essigsäure geprüft. — Oxydation und Bestimmung des Blindwertes: 1 ml der vorbehandelten Chromschwefelsäure wird im C-Methylbestimmungsapparat 1 Std am Rückflußkühler im Sieden gehalten (Platintetraeder), abgekühlt, in Eiswasser gestellt, der Kühler mit 4 ml, der Kühlerschliff mit 2 ml und der Kolbenschliff mit 1 ml Wasser gespült. Am absteigenden Kühler werden dann 6 ml abdestilliert, 2 ml Wasser zugesetzt und dieses Verfahren wird bis zur Erreichung von 25 ml Destillat fortgesetzt. Das Destillat wird in einen 100 ml-Schliffkolben übergeführt und mit carbonatfreier Kalilauge versetzt, bis Phenolphthalein gerötet wird. Die Lösung wird dann im Vakuum unter Stickstoff zur Trockne verdampft, der Rückstand mit 0,3 ml Wasser versetzt, und durch eine Dowex 50-Säule

[1] Analyt. Chemistry **25**, 1869—1874 (1953).

[2] Helv. chim. Acta **37**, 1336—1338 (1954). Univ. Zürich.

(in der H-Form) filtriert. Nach Einsickern der Lösung wird das Kölbchen mit 0,6 ml Wasser gewaschen, auf die Säule gegossen und mit 0,6 ml Wasser nachgewaschen. Nach Zusatz von 0,2 ml 25%iger Äthylaminlösung zum Filtrat wird auf dem Wasserbad im Vakuum auf 1—2 Tropfen eingeengt und mit einer Capillare im Heißluftstrom auf Whatman-Papier Nr. 1 aufgetragen. Das Kölbchen wird mit Methanol ausgespült und die Spülflüssigkeit ebenfalls aufgetragen. Chromatographiert wird aufsteigend mit wassergesättigtem Butanol. Die Dampfphase besteht aus dem gleichen Lösungsmittel unter Zusatz von so viel Äthylamin, daß die Lösung 0,025 n ist. Bei annähernd konstanten Bedingungen ist die Essigsäuremenge der Fleckengröße proportional. Als Analysenbeispiel dient ein Abbauprodukt des Vitamins B_{12}. TH. BREYHAN.

Die Methylendioxyd-Gruppe weist O. R. HANSEN[1] mit Chromotropsäure nach, in Modifikation des Verfahrens von E. EEGRIWE[2]. *Arbeitsweise.* Etwa 4—5 mg der zu prüfenden Substanz löst man in 4—5 ml 90%iger Schwefelsäure, teilt in zwei gleiche Teile, setzt dem einen 4—5 mg Chromotropsäure zu und erwärmt beide Lösungen 20 min lang auf 70—80° C. Nach dem Auskühlen verdünnt man jede Lösung mit 10 ml Wasser und filtriert gegebenenfalls. Sobald Methylendioxydgruppen in der Verbindung enthalten sind und Formaldehyd abgespalten wird, zeigt die Flüssigkeit eine purpurne oder bläulichpurpurne Färbung, während die Blindlösung farblos bleibt oder schwach gelblich erscheint. In Abwandlung dieser Vorschrift für wesentlich kleinere Mengen zu prüfender Substanz löst man 0,2 mg in 4—5 Tr. 90%iger Schwefelsäure, teilt ebenfalls in 2 gleiche Anteile, setzt dem einen 1 mg Chromotropsäure zu und verfährt dann wie vorher beschrieben. H. FREYTAG.

Die bei der Methyl-(Äthyl-)imid- bzw. Methoxy-(Äthoxy-)Bestimmung entstehenden Verbindungen *Methyl- bzw. Äthyljodid* kann man nach F. FRANZEN, W. DISSE und K. EYSELL[3] auf Grund ihrer unterschiedlichen Umsetzungsgeschwindigkeit mit Thiosulfatlösung voneinander unterscheiden. Man führt dazu eine erste Alkylimid- oder Alkoxybestimmung nach dem verbesserten Verfahren von F. FRANZEN, W. HEGEMANN und W. DISSE[4] durch. In einer zweiten Bestimmung wäscht man die Dämpfe mit 4 ml einer 5%igen wäßrigen Natriumthiosulfatlösung mit 0,5% Natriumcarbonatzusatz. Ein in diesem Fall um 8% niedriger liegendes Ergebnis ist für eine Äthyl-, ein um 36% zu niedriges für eine Methylgruppe beweisend. Es ist dies ein einfaches und genaues Verfahren. F. FREYTAG.

Die Methoden der Alkoxyl-, Alkylimid- und Jodzahlbestimmung werden von M. KOHN[5] ihrem Ursprung nach historisch dargestellt und die heute nicht mehr allgemein bekannten Verdienste ihrer österreichischen Erfinder SIMON ZEISEL (1854—1933), JOSEPH HERZIG (1853—1924), HANS MEYER (1872 bis etwa 1945) sowie ARTHUR Freiherr VON HUEBL (1853—1932) in dankenswerter Weise hervorgehoben. H. FREYTAG.

Die Bestimmung von Nitrogruppen in Nitroguanidin und seinen Derivaten durch Reduktion mit Titan(III)-chlorid gelingt nach P. D. STERNGLANZ, R. C. THOMPSON und W. L. SAVELL[6], wenn man einen großen Überschuß an $TiCl_3$ ver-

[1] Acta chem. scand. (Kopenhagen) **7**, 1125 (1953). A/S. Ferrosan, Kopenhagen.
[2] Diese Z. **110**, 22 (1937).
[3] Mikrochim. Acta (Wien) **1953**, 44—50. T H. Aachen und Univ. Köln.
[4] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **39**, 277 (1952); vgl. diese Z. **139**, 224 (1953).
[5] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **9**, 249—255 (1953). New York, N. Y. (USA).
[6] Analyt. Chemistry **25**, 1111—1113 (1953). Remington Rand, Inc., South Norwalk, Conn. (USA).

wendet und in schwach saurer, gepufferter Lösung arbeitet. – *Ausführung.* 1,2 bis 2,4 Milliäquivalente der Substanz löst man in 10 ml 10%iger Essigsäure und fügt zunächst 10 ml einer Pufferlösung hinzu, die im Liter 800 g Kaliumcitrat enthält, und anschließend einen Überschuß von mindestens 200% einer 0,3 n $TiCl_3$-Lösung, die gegen Eisenalaun eingestellt und regelmäßig gegen p-Nitranilin kontrolliert wird. Man schüttelt etwa 3 min, gibt 20 ml Salzsäure (1:1) und 5 ml NH_4SCN-Lösung (250 g l) als Indicator hinzu und titriert mit 0,1 n Eisenalaunlösung zurück. Die Titration muß unter CO_2 unter sorgfältigem Ausschluß von Sauerstoff durchgeführt werden. Die Reduktion, die nach der Gleichung $RNO_2 + 6\ Ti^{3+} + 6\ H^+ \rightarrow RNH_2 + 6\ Ti^{4+} + 2\ H_2O$ verläuft, verbraucht je Mol Nitroverbindung 6 Äquivalente Ti^{3+}. Da die erhaltenen Werte im Durchschnitt um 2,9% zu tief liegen, wird vermutet, daß noch eine andere Reaktion nebenher abläuft, die nur 4 Äquivalente Ti^{3+} verbraucht. G. Denk.

Zur Mikrobestimmung primärer Aminogruppen unabhängig von ihrer Bindungsart führt G. Kainz[1] die Reaktion mit salpetriger Säure nicht nur wie bisher in der Kälte, sondern auch in der Hitze aus. Die sonst sehr unterschiedliche Reaktionszeit (bis zu 8 Std) läßt sich dadurch einheitlich auf 20 bis höchstens 40 min reduzieren. Wichtig ist, daß sich alle bisher beobachteten Anomalien durch Zusatz von Jodid zur Desaminierungslösung weitgehend ausschalten lassen. Zur Ausführung der Bestimmung wurde eine einfache Apparatur entwickelt (Abbildung im Original). Sie besteht aus einem Kohlendioxydentwickler und einem Azotometer, enthält ein Reaktionsgefäß und zur Absorption des Stickstoffoxyds einen Wäscher, der mit einem Gemisch gleicher Teile Schwefelsäure (1 : 1) und gesättigter Kaliumbromatlösung beschickt ist und an den zur Absorption mitgerissenen Broms ein U-Rohr angeschmolzen ist, in das man mit gesättigter Natriumthiosulfatlösung benetzte Glasperlen gibt. – *Arbeitsweise.* 2–3 mg der Substanz versetzt man im Reaktionsrohr mit 2 ml eines Gemisches aus gesättigter Natriumacetatlösung und Eisessig (1 : 1) sowie mit 2 ml 10%iger Kaliumjodidlösung, schließt an die Apparatur an, entlüftet sie mit CO_2 und läßt etwa 1 ml gesättigte Natriumnitritlösung zufließen. Wenn die Reaktion nachgelassen hat, leitet man CO_2 durch (etwa 5—10 Blasen je 10 sec) und liest nach etwa 20 min am Azotometer den sogenannten „Kaltwert" ab. Falls die Reaktion nach 20 min noch nicht beendet ist, macht man einen Hitzeversuch, indem man das Reaktionsgefäß 1–2 min in kochendes Wasser taucht und wieder nach etwa 20 min abliest („Heißwert"). In vielen Fällen kann man zur Zeitersparnis gleich von vornherein mit einem Hitzeversuch beginnen. Vom gefundenen Volumen werden der Blindwert der Nitritlösung sowie 2% Volumkorrektur (nach Pregl) abgezogen. H. Freytag.

Zur gravimetrischen Bestimmung des Tetramethylphosphonium-Ions (das dem Kalium-Ion sehr ähnlich ist) verwenden C. J. Anderson und R. A. Keeler[2] die mit Hexachloroplatinsäure entstehende, in Äthanol unlösliche Fällung $[(CH_3)_4P]_2[PtCl_6]$. Die Genauigkeit beträgt etwa 0,5%. Um das Phosphonium-Ion von anderen Ionen abzutrennen, wird die Lösung über den Ionenaustauscher IR 100 H (Rohm & Haas) gegeben, woraus es mit Salzsäure (1:1) wieder eluiert werden kann. — *Ausführung.* 10 ml der Lösung mit etwa 0,2 g Tetramethylphosphoniumchlorid dampft man, wenn organische Substanzen vorhanden sind, mit 5 ml konz. Salpetersäure und 5 ml 60%iger Überchlorsäure zur Trockne, löst den Rückstand in möglichst wenig Wasser, gibt 0,5 ml konz. Salzsäure zu und versetzt dann unter Rühren mit 5 ml einer 10%igen Lösung von Hexachloroplatinsäure. Man dampft ein, bis die Lösung sirupös geworden ist und läßt abkühlen,

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1953**, 349—365. Univ. Wien.

[2] Analyt. Chemistry **26**, 213–214 (1954). Vitro Corp. of America, West Orange, N. J.

wobei eine feste Masse entstehen muß, die mit 10 ml 95%igem Äthanol aufgenommen wird. Nach der Filtration durch Glasfiltertiegel wird mit Alkohol gewaschen, 1 Std bei 120° C getrocknet und gewogen (g P = 0,1050 × g Auswaage). G. Denk.

Über die Bestimmung von Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen auf Grund der *Reduktion von Phosphormolybdänsäure zu Molybdänblau* macht S. Burstein[1] folgende Angaben: Die Lösung des Reagenses (Phosphomolybdänsäure) wird nach O. Folin und H. Wu[2] dargestellt, jedoch wird die Wolframsäure weggelassen. Die Farbreaktion wird nach R. D. H. Heard und H. Sobel[3] in einer Lösung von Eisessig durchgeführt. — *Arbeitsweise.* Einen abgemessenen Teil der zu untersuchenden Lösung verdünnt man in einem Reagensglas mit Eisessig auf 1 ml, gibt 1 ml der Reagenslösung hinzu und erhitzt 1 Std im siedenden Wasserbad. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit einer Mischung aus gleichen Teilen Reagenslösung und Eisessig auf 10 ml und photometriert bei 650 mμ, wobei als Vergleichslösung ein wie die Analysenlösung behandeltes Gemisch aus 1 ml Eisessig und 1 ml Reagenslösung dient. — Es wurden *α- und β-Carotin, α- und β-Ionon, substituierte Butadiene*, viele *Sterine*, z. B. *Δ⁴-Androsten-3-on, Andrenosteron, Progesteron, Testosteron* und Derivate davon, *7-Ketocholesterol* u. a. bestimmt. G. Denk.

Zur Identifizierung von Alkyldihalogeniden verwenden H. B. Cutter und A. Kreuchunas[4] *6-Nitro-2-mercaptothiazol* als Reagens[5]. — 2,1 g dieser Verbindung löst man in einem Gemisch von 30 ml 2(2-Butoxyäthoxy)-äthanol und 5 ml 2 n Natronlauge. Das zu identifizierende Dihalogenid (0,005 Mol) wird hinzugesetzt und das Reaktionsgemisch unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Auskühlen gießt man in 500 ml Eiswasser, wobei das Reaktionsprodukt (2,2′-[Alkylendithio]-bis-[6-nitrobenzthiazol]) ausfällt. Man filtriert ab, wäscht den Niederschlag mit etwa n Natronlauge, bis das Filtrat farblos oder nur leicht gelb gefärbt ist, dann mit Wasser und endlich mit 95 Vol%igem Alkohol. Das Rohprodukt wird getrocknet, aus Essigsäureanhydrid mit Aktivkohle umkristallisiert und im Vakuumexsiccator über Kaliumhydroxyd getrocknet. Zur Identifizierung ermittelt man den Schmelzpunkt. Eine Tabelle mit Schmelzpunkten von 14 Alkyldihalogeniden befindet sich im Original. — 1,1-Dichloräthan, 1,2-Dichlorpropan und 2,3-Dibrombutan lieferten kein Reaktionsprodukt; 1,2-Dibrompropan ergab nach mehrfachem Umkristallisieren eine geringe Menge einer Verbindung vom Schmelzpunkt 148—158° C. H. Freytag.

Über die Analyse von Kohlenwasserstoffgemischen mit Hilfe eines Raman-Quantometers berichtet E. Lüscher[6]. Die Methode beruht auf der Messung der Polarisations- bzw. Depolarisationsfaktoren, die für eine Reihe aromatischer Verbindungen sich wesentlich von denjenigen für aliphatische Verbindungen unterscheiden[7]. Gearbeitet wird in der Weise, daß die in der üblichen Raman-Küvette befindliche Substanz mit polarisiertem Hg-Licht aus einem starken Hg-Brenner (Typ „Toronto") belichtet wird und die durch Hg — e — 4358 Å erregten Raman-Linien einmal bei senkrechtstehendem und einmal bei parallelstehendem

[1] Analyt. Chemistry **25**, 422—424 (1953). Hebrew Univ., Jerusalem, Israel, und Worcester Foundat. Biol., Shrewsburg, Mass. (USA).

[2] J. biol. Chemistry **41**, 367 (1920); vgl. diese Z. **66**, 208 (1925).

[3] J. biol. Chemistry **165**, 687 (1946).

[4] Analyt. Chemistry **25**, 198 (1953). E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, Del. (USA).

[5] Cutter, H. B., und H. R. Golden, J. Amer. chem. Soc. **69**, 831 (1947).

[6] Chimia (Zürich) **7**, 286—288 (1953). Applied Res. Lab., Lausanne (Schweiz).

[7] Rank, D. H., and R. E. Kagarise: J. opt. Soc. America **40**, 89 (1950); R. F. Stamm, C. F. Salzmann and T. Mariner: J. opt. Soc. America **43**, 124 (1953).

Analysator gemessen werden. Aus den beiden Intensitätsmessungen wird der Polarisationsfaktor bestimmt. Als Polarisator dient ein die Küvette umgebender Polaroidzylinder. Da bei der verwendeten Brennerform (Spiralbrenner, schneckenförmig um die Küvette „gewickelt") das Erregerlicht nicht genau senkrecht einfällt, unterscheiden sich die gemessenen Depolarisationsfaktoren von den effektiven. Die zur Umrechnung der gemessenen in die effektiven Depolarisationsfaktoren erforderliche Eichkurve wird mit Hilfe der RAMAN-Linien bei 217, 313 u. 459 cm^{-1} von CCl_4 und bei 262, 366 u. 668 cm^{-1} von $CHCl_3$, deren Depolarisationsfaktoren genau bekannt sind, aufgestellt. Für die bei einem Zweistoffgemisch gemessenen Intensitäten gilt: $I_o = K_1C_1 + K_2C_2$, und $I_r = K_1P_1C_1 + K_2P_2C_2$, wobei I_o = Intensität ohne Polarisation, I_r = Intensität bei senkrecht stehendem Analysator ist; K_i sind konstante Faktoren, P_i die Polarisationsfaktoren für rechtwinklige Polarisation. C_i die Konzentrationen der Komponenten in den Proben 1 u. 2. Aus den gemessenen Intensitäten werden die C_i bestimmt. Die Anwendung der Methode auf das Zweistoffgemisch Methylcyclopentan 2,2,4-Trimethylpentan und auf das Dreistoffgemisch CCl_4 2,2,4-Trimethylpentan Methylcyclopentan wird beschrieben. F. WEIGEL.

Zur colorimetrischen Bestimmung kleiner Acetylenmengen nach G. ALMÁSY und I. PALLAI[1] bemerken B. BALLA und M. HORVÁTH[2] folgendes: Der angegebene Fehler des Verfahrens ist im Bereich von 0 bis 10% $\pm$ 0,05%, d. h. er kann bei einem Acetylengehalt von 0,1% 50% betragen. Das Verfahren ist also in dieser Größenordnung ungenau und bei geringerem Acetylengehalt unbrauchbar. Die Fehlerquellen wurden nicht angegeben. Es ist dagegen eine Methode bekannt, welche in der Größenordnung 0,01 1000000 Volumen die Bestimmung von Acetylen neben Kohlenoxyd und Kohlendioxyd ermöglicht. Bei diesem Verfahren wird Acetylen unter seinem Schmelzpunkt von capillaraktiven Substanzen absorbiert, durch warmes Gas entbunden, im ILOSVAY-Reagens absorbiert und als Kupferacetylid colorimetriert. Nebenbei können auch CO und CO_2 bestimmt werden. J. PLANK.

Über die verteilungschromatographische Trennung von Gemischen einwertiger Alkohole (C_1 bis C_5) und von Glykolen (C_2 bis C_4) an Probemengen von einigen Dezigrammen an Kieselsäure- oder Kieselsäure-Celit-Säulen[3] mit Wasser als stationärer Phase und mit Tetrachlorkohlenstoff-Chloroform- bzw. Chloroform-n-Butanolgemischen als Entwickler berichtet ST. DAL NOGARE[4]. Ausgehend von 20 g Kieselsäure, die mit 12,5 ml Wasser homogenisiert und dann mit 80 ml Tetrachlorkohlenstoff angerührt werden, wird in üblicher Weise die 18 · 400 mm große Säule gefertigt und mit einem Filterpapier bedeckt. Etwa 100 mg des Alkoholgemisches in 1—2 ml Tetrachlorkohlenstoff werden aufgegeben und mit 2 ml-Portionen Tetrachlorkohlenstoff in die Säule gespült. Bei einer Fließgeschwindigkeit von 2—3 ml je min wird dann nacheinander anschließend mit 100 ml Tetrachlorkohlenstoff, 100 ml Tetrachlorkohlenstoff-Chloroform 3:1, 100 ml Gemisch 1:1, 175 ml Chloroform und schließlich mit 200 ml Eisessig-Chloroform 1:9 eluiert. Je 25 ml werden als Fraktionen abgenommen und analysiert, indem man mit einem Überschuß an Dichromatlösung (0,04 n in 18 n H_2SO_4) versetzt, 25 min stehen läßt, nach Zusatz von 100 ml Wasser und 2—3 g Jodkalium unter Rühren abermals 5 min stehen läßt und dann mit 0,02 n Thiosulfatlösung titriert (Vergleich mit Blindprobe!). — Zur *Trennung der Glykole* verwendet man bei Herstellung der

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **59**, 200 (1953); vgl. diese Z. **143**, 315 (1954).

[2] Magyar Kémiai Folyóirat **59**, 320 (1953) [Ungarisch]. Kryptonfabrik, Miskolc.

[3] MARVEL, C. S., and R. D. RANDS jr.: J. Amer. chem. Soc. **72**, 2642 (1950).

[4] Analyt. Chemistry **25**, 1874—1877 (1953). E. I. du Pont de Nemours Co., Inc., Wilmington, Del. (USA).

Säule 15 g eines Celit-Kieselsäuregemisches (1:2), das man mit 9,5 ml Wasser (gesättigt mit n-Butanol-Chloroform 1:4) mischt und mit 80 ml Chloroform verrührt. Die Probe von etwa 200 mg wird in gleicher Weise wie die Alkoholprobe, jedoch mit dem Butanol-Chloroformgemisch, aufgebracht. Die Eluierung erfolgt dann mit 110 ml des Gemisches 1:4, 100 ml Gemisch 1:1 und zuletzt mit 60 ml reinem n-Butanol (sämtlich mit Wasser äquilibriert). Die 10 ml-Fraktionen werden zur Analyse mit 10 ml 0,05 m Natriummetaperjodatlösung versetzt und nach 25 min mit 100 ml Wasser verdünnt. Nach Zugabe von 2 ml 0,2%iger Alizaringelb-R-Lösung in 50%igem Alkohol kühlt man mit Eisstücken auf 0° C ab und titriert den Perjodatüberschuß bei dieser Temperatur mit 0,05 n Natronlauge bis zum Umschlag nach Orange (Blindprobe!). Nur Glykole mit vicinalen Hydroxylgruppen werden so erfaßt. Die Oxydationsäquivalente der einwertigen Alkohole liegen zwischen 2 und 6, sind aber reproduzierbar. n- und iso-Alkohole gleicher C-Zahl lassen sich nicht trennen. Diäthylenglykol und 1,4-Butylenglykol stören nicht. K. Cruse.

Zur massenspektrometrischen Analyse von C_6- und C_7-Alkoholen verwendet V. A. Yarborough[1] ein Consolidated Massenspektrometer Typ 21-103. Das Einführen der Proben erfolgt mit einer speziellen Mikropipette durch eine quecksilbergedichtete Einführvorrichtung; beide werden ausführlich und mit genauen Maßangaben und Herstellungshinweisen beschrieben. Es wird dadurch eine bedeutend schnellere und genauere Einbringung der Probe gewährleistet, als bei früheren Methoden. Wegen der Wandadsorption hydroxylhaltiger Verbindungen muß vor jeder Messung das gesamte System mehrmals mit der zu analysierenden Mischung durchgespült werden. Eine Auspumpzeit von 10 min ist dann zwischen zwei Analysen ausreichend. Folgende C_6- und C_7-Alkohole wurden untersucht: *1-Hexanol*; *2-Äthyl-1-butanol*; *2-Heptanol*; *3-Heptanol* und *4-Heptanol*. Für Mischungen dieser fünf Alkohole untereinander gelten folgende Koeffizienten zur Ausrechnung:

m/e	1-Hexanol	2-Äthyl-1-butanol	2-Heptanol	3-Heptanol	4-Heptanol
56	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
70	0,0340	2,3031	0,5130	1,0097	0,1220
45	0,0423	0,2674	12,3610	2,4165	0,8923
87	0,0000	0,0000	0,0000	4,7455	0,0077
73	0,0156	0,0419	0,0593	0,3647	10,9890

Die vollständigen Massenspektren dieser Verbindungen, auf denen die obigen Koeffizienten beruhen, sind in der Originalarbeit aufgeführt. Drei Mischungen aus den fünf Alkoholen werden als Beleganalysen zitiert. Gegenüber der Mischungszusammensetzung zeigen diese bei einer Komponente einen Fehler von maximal 5%, während die Gesamtabweichung für die komplette Mischung 0,6—2% beträgt. J. Rasch.

Zur chromatographischen Trennung von Alkoholen und Phenolen verwenden E. E. Clavet und A. L. Montes[2] das Verfahren von J. W. White und E. C. Dryden[3], das auf der Überführung der Stoffe in die 3,5-Dinitrobenzoate und Chromatographie dieser Verbindungen auf einer Säule von Kieselsäure beruht. White und Dryden hatten ihre Versuche auf einfache aliphatische Alkohole beschränkt, Clavet und Dryden untersuchten außer *Methyl-*, *Äthyl-*, *Isopropyl-*,

[1] Analyt. Chemistry **25**, 1914—1916 (1953). Carbide and Carbon Chemicals Co., South Charleston, W. Va. (USA).

[2] An. Asoc. Quím. argent. **41**, 99—104 (1953). Lab. Dirección Nacion. Química Divis. Capital, Buenos Aires (Argentinien).

[3] Analyt. Chemistry **20**, 283 (1948); vgl. diese Z. **137**, 381 (1952/53).

Butyl- und Isoamylalkohol auch *α-Terpineol*, *l-Menthol*, *Isomenthol*, *Benzylalkohol*, *Geraniol*, *Linalool*, *Thymol*, *Carvacrol*, *Eugenol* u. a. In den meisten Fällen war eine Trennung der binären und ternären Gemische möglich. Die Dinitrobenzoate wurden in möglichst wenig Hexan, notfalls unter leichtem Erwärmen gelöst. Zum Entwickeln diente ein Gemisch von Hexan und Äthyläther. Die Adsorptionszonen wurden mit Rhodamin 6 G und Beobachtung der Fluorescenz im UV-Licht bei 300—400 mμ sichtbar gemacht. IRMGARD SCHWEITZER.

Die Semimikrobestimmung der Hydroxylgruppe in langkettigen Alkoholen läßt sich nach R. T. BLICKENSTAFF, J. R. SCHAEFFER und G. G. KATHMAN[1] durch Sulfatierung mit Chlorsulfonsäure, Neutralisierung und Titration der Natriumalkylsulfate mit Cetyltrimethylammoniumbromid ausführen. C_1- bis C_4-Alkohole stören nicht. Normale, primäre Alkohole von 1-Decanol bis 1-Docosanol sowie leicht verzweigte primäre Alkohole sind genau zu analysieren. Die drei untersuchten sekundären Alkohole lieferten Ergebnisse wie die primären Alkohole. 2-Methyl-2-hendecanol gab niedrige Resultate, was für alle tertiären Alkohole gelten dürfte. Bei 1,2-Hexadecandiol ist der OH-Gehalt zu 70—80% bestimmbar. Mercaptane, Olefine und Cholesterin wirken störend. Die neue Methode erwies sich dem Acetylierungsverfahren in Gegenwart von Pyridin gleichwertig oder sogar überlegen. — *Arbeitsweise.* Einwaagen von 0,050—0,150 ± 0,0001 g löst man in 50 ml absolutem Äther unter Rühren. Dann pipettiert man 0,2 ml Chlorsulfonsäure zu, versetzt unter Rühren rasch mit 15 ml 1n Natronlauge, verjagt den Äther auf dem Dampfbad und stellt gegen p_H-Reagenspapier auf p_H 8 ein. (Die Lösung darf niemals sauer reagieren.) Man überträgt in einen 250 ml-Meßkolben und füllt mit Wasser auf. (Handelt es sich um wasserunlösliche Sulfate, so fügt man Äthylalkohol, aber nicht mehr als 10 Vol% zu.) 10 ml dieser Lösung pipettiert man in einen 100 ml-Zylinder mit Schliffstopfen, setzt 25 · 0,5 ml Methylenblaulösung (0,1 g in 100 ml Wasser, davon 30 ml mit 6,8 ml konz. Schwefelsäure sowie 50 g Natriumdihydrogenphosphat versetzt und mit Wasser auf 1 l aufgefüllt) sowie 10,0 ± 0,5 ml Chloroform zu und titriert mit einer wäßrigen Lösung von 1,500 ± 0,001 g Cetyltrimethylammoniumbromid (CMA) in 1 l unter Schütteln. Zur Zerstörung einer Emulsion verwendet man Äthylalkohol (höchstens 5 ml). Der Titrationsendpunkt ist erreicht, wenn die Blaufärbung in Chloroform die gleiche Intensität wie in der wäßrigen Schicht aufweist. Die Titerstellung der Maßflüssigkeit erfolgt mit Hilfe von reinem Natriumalkylbenzolsulfonat. Zur Berechnung verwendet man die Gleichung: % OH = (verbrauchte ml CMA) · (Normalität von CMA) × 1701/mg Einwaage. Die Standardabweichung wurde zu 0,079% gefunden. H. FREYTAG.

Die Bestimmung von Spuren Methanol in Gegenwart von Formaldehyd, wie sie bei der Oxydation von niederen Kohlenhydraten häufig erforderlich ist, gelingt nach A. C. EGERTON, G. J. MINKOFF und K. C. SALOOJA[2] einfach mit Hilfe der Papierchromatographie. Man versetzt die zu prüfende Lösung mit Natriumhydrogensulfit und bindet dadurch den Formaldehyd. Einen Tropfen dieser Lösung bringt man auf einen Streifen Whatman-Papier Nr. 1 und entwickelt mit Äther in üblicher Weise. Methanol wandert mit der Lösungsmittelfront zum Streifenende, während Formaldehyd und Wasserstoffperoxyd (von der Oxydation herrührend) am Startpunkt zurückbleiben. Diese chromatographische Trennung kann noch durch Verwendung eines mit Natriumhydrogensulfit vorbehandelten Filterpapiers verbessert werden. Zum Nachweis des Methanols im Chromatogramm zerschneidet man den

[1] Analyt. Chemistry **26**, 746—748 (1954). Procter & Gamble Co., Cincinnati, Ohio.

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 523—525 (1954). Imp. College Sci. Technol. London.

Streifen in eine Anzahl einander folgender Teile und extrahiert jeden mit 1—2 ml Wasser. Nach R. N. Boos[1] fügt man den Extrakten einige Tropfen angesäuerter verdünnter Kaliumpermanganatlösung zu, zerstört deren Überschuß nach 10 min durch tropfenweise Zugabe von Natriumhydrogensulfitlösung und versetzt die klare Lösung mit 1 ml 1%iger Chromotropsäurelösung und 6 ml konzentrierter Schwefelsäure. Man erhitzt das Reaktionsgemisch ½ Std im Wasserbad, kühlt ab, füllt auf 10 ml auf und colorimetriert bei 5700 Å. H. Freytag.

Eine maßanalytische Bestimmungsmethode für primäre aliphatische Mono- und Diamine sowie Aminosäuren gründet H. Binder[2] auf die Tatsache, daß Silbersalze genau wie mit Ammoniak auch mit den genannten Verbindungen Komplexe bilden. Die Titration einer wäßrigen *Diamin*lösung mit Silbernitrat, mit Kaliumchromat als Indicator, verläuft ähnlich einer Halogentitration (Endpunkt bei Auftreten des roten Silberchromats). Es kann auch mit wasserunlöslichen Silbersalzen titriert werden. Setzt man 0,1 n Natronlauge als Indicator zu, so erscheint am Titrationsendpunkt eine gelbe Trübung. — Bei Hydrazinen und den aromatischen Diaminen geht die Titration nicht. — Von den *Monoaminen* lassen sich *Cyclohexylamin* und *Benzylamin* titrieren, nicht jedoch die einfachen aliphatischen wie Methyl-, Äthyl- und Propylamin sowie rein aromatische primäre Monoamine. Tertiäre Amine geben überhaupt keine Komplexverbindungen. — Die *Aminosäuren* geben nur nach Neutralisation ihrer Carboxylgruppe einen Komplex. Zwei NH_2-Gruppen reagieren mit einem Silberatom. Da genaueste Neutralisation erforderlich ist, titriert man am besten gleichzeitig mit 0,2 n Natronlauge und 0,1 n Silbernitratlösung. Liegen saure Aminosäuren vor, so muß die Konzentration der Natronlauge verdoppelt werden. Am Endpunkt der Titration tritt eine Trübung ein. — Auch *Polyamine* lassen sich nach der erwähnten Methode bestimmen. Hildegard Telschow.

Das potentiometrische Verfahren zur Bestimmung primärer aliphatischer Amine neben sekundären und tertiären Aminen von C. D. Wagner, R. H. Brown und E. D. Peters[3] wurde von J. E. Jackson[4] für die Anwendung auf *höhermolekulare aliphatische Amine* modifiziert. Verf. verwendet als Lösungsmittel Chloroform, dem er zur besseren Erkennung des Potentialsprungs wasserhaltiges Isopropanol zusetzt. — *Arbeitsweise.* A. Bestimmung der *Gesamtbasen.* 1 g der Probe wird in 90 ml Chloroform gelöst und mit 10 ml einer Lösung von 5% Wasser in Isopropanol versetzt. Dann titriert man potentiometrisch mit 0,5 n Salzsäure in Isopropanol. — B. Bestimmung von *sekundärem und tertiärem Amin.* 5 g der Probe werden in 90 ml Chloroform gelöst, mit 5—6 ml Salicylaldehyd (zur Neutralisation der primären Amine als Azomethine) versetzt und 30 min bei Zimmertemperatur stehengelassen. (Ein u. U. entstehender Niederschlag bei hohem Gehalt an primärem Amin stört nicht.) Dann setzt man 10 ml der Wasser-Isopropanolmischung hinzu und titriert vorsichtig bis zum Endpunkt, bei dem der p_H-Wert plötzlich um 1—3 Einheiten absinkt. — Die Differenz beider Bestimmungen ist dem Gehalt an *primären Amin* äquivalent. — Wegen der Unlöslichkeit der Carbonate von aliphatischen Aminen in Chloroform muß schnell und möglichst unter Luftausschluß gearbeitet werden. Vorhandene Carbonate können durch Erhitzen der Probe im Vakuum auf 100° C zersetzt werden. Ammoniak, das in Rohprodukten

[1] Analyt. Chemistry **20**, 964 (1948).

[2] Angew. Chem. **66**, 268—271 (1954). Kunstseide-Fabrik AG, Rottweil/Neckar.

[3] J. Amer. chem. Soc. **69**, 2611 (1947).

[4] Analyt. Chemistry **25**, 1764—1765 (1953). General Mills, Inc., Minneapolis, Minn. (USA).

enthalten sein kann, wird durch 1–2 min langes Kochen der Chloroformlösungen auf dem Wasserbad entfernt, wonach das verdampfte Chloroform nach dem Abkühlen wieder ergänzt wird. H. Sperlich.

Die Identifizierung der primären und sekundären Amine kann nach J. Chauvelier[1] auf Grund der Reaktion mit *α,α'-Diacetylenketonen* (Dipropynylketon, Bisphenetynylketon) erfolgen. Die meisten primären und sekundären Amine liefern kristallisierte Additionsprodukte, die durch ihren Schmelzpunkt gekennzeichnet sind. Die Additionsprodukte der primären Amine mit dem ersten Reagens isomerisieren sich zu dem Pyridon, im Falle des zweiten Reagenses zum Pyridon und einem orange gefärbten, ebenfalls kristallisierten Produkt nicht genau bekannter Konstitution. Die sekundären Amine geben Additionsprodukte von definierten Schmelzpunkten, die aber nicht in Pyridon übergehen. Die Reaktionen gelingen mit einigen Zehntelgrammen Substanz, in manchen Fällen auch mit weniger. In der Originalarbeit sind die Schmelzpunkte und Stickstoffgehalte der Reaktionsprodukte einer großen Zahl von aliphatischen und aromatischen, primären und sekundären Aminen tabellarisch zusammengestellt. A. Kurtenacker.

Für die Bestimmung von je zwei Aminen von verschiedenem Typus nebeneinander gibt J. S. Fritz[2] *Differenztitrationsverfahren in nichtwäßriger Lösung* an. Als Lösungsmittel eignet sich Acetonitril. In diesem weisen Amine untereinander größere Unterschiede in den pK_b-Werten auf als in Wasser. Bei der Titration eines aliphatischen Amins in Acetonitril mit Perchlorsäurelösung (in Dioxan) tritt ein bedeutend größerer Potentialsprung im Endpunkt als bei der Titration in Eisessig oder in Wasser ein. Die Titrationen sind zum Teil außer potentiometrisch auch visuell mit Indicatoren auszuführen. Da die Perchlorsäurelösung in Acetonitril nicht beständig ist, verwendet man eine Lösung in Dioxan. — *Analyse eines Gemisches von aliphatischem und aromatischem Amin.* Bei der potentiometrischen Titration (Verfahren A, siehe unten) ergeben sich 2 scharfe Potentialsprünge; der erste entspricht dem aliphatischen Amin, die Differenz der beiden Sprünge dem aromatischen Amin. Die Titration gelingt auch visuell (Verfahren B). Eosin Y schlägt am Titrationsende des aliphatischen Amins scharf von rosa in schwach gelb um, hierauf zugesetztes Methylviolett zeigt durch Farbumschlag von violett in blaugrün den zweiten Endpunkt an. *Bestimmung aliphatischer primärer und sekundärer Amine nebeneinander.* Man behandelt das Gemisch zunächst mit Salicylaldehyd[3], wodurch das primäre Amin in eine schwächere Base übergeht, das sekundäre aber unverändert bleibt. Der erste Endpunkt der darauffolgenden Titration (Verfahren A) entspricht dem sekundären Amin, die Differenz der beiden Endpunkte dem primären Amin. — *Aromatische Amine und schwächere Basen* können nebeneinander mit einer Perchlorsäurelösung in Eisessig (statt in Dioxan) titriert werden (Verfahren C). Auf diese Art werden z. B. Gemische von *Anilin-o-Chloranilin, Anilin-Sulfathiazol, Pyridin-Coffein* analysiert. Die visuelle Titration ist nicht anwendbar. — *Verfahren A.* Man löst 0,6—1,0 Milliäquivalente der Amine in 20 ml Acetonitril und titriert potentiometrisch mit 0,1 n Perchlorsäure (8,5 ml 72%iger Säure in 1 Liter Dioxan), ebenso die Blindprobe von Acetonitril. Zur Einstellung der Titrationslösung benützt man eine Lösung von 100 mg Kaliumhydrogenphthalat in 25 ml heißem Eisessig, wobei man nach Abkühlen mit 2 Tropfen Methylviolett versetzt und auf Hellblaugrün titriert. — *Verfahren B.* Wie oben versetzt man die

[1] Bull. Soc. chim. France **1954**, 734—739. Faculté des Sciences, Paris.

[2] Analyt. Chemistry **25**, 407—411 (1953). State College, Ames, Iowa (USA).

[3] Vgl. S. Siggia, J. G. Hanna und I. R. Kervenski: Analyt. Chemistry **22**, 1295 (1950); vgl. diese Z. **134**, 233 (1951/52).

Amine mit 20 ml Acetonitril. Unter Zufügen von 6 Tropfen Eosin Y (gesättigte Lösung in Acetonitril) titriert man mit 0,1 n Perchlorsäure in Dioxan zu einem blaßgelben Endpunkt. Dann fügt man 2 Tropfen Methylviolett (0,2%ige Lösung in Chlorbenzol) und 20 ml Eisessig hinzu und titriert zum zweiten Endpunkt auf blaugrün. — *Verfahren C.* Man verfährt wie unter *A*, nur daß man die Acetonitrillösung mit Perchlorsäure in Eisessig titriert. (Zur Lösung von 8,5 ml 72%iger Perchlorsäure in 50 ml Eisessig fügt man 22 ml Essigsäureanhydrid und füllt nach Stehen über Nacht zu 1 Liter mit Eisessig auf.) Ebenso wird auch das Blindmuster mit Perchlorsäure in Eisessig titriert; man zieht aber den Blindwert nur vom ersten Endpunkt ab. H. Zellner.

Für die Titration der Schiffschen Basen in nichtwäßrigen Lösungen sind nach S. K. Freeman[1] Eisessig, Chloroform oder auch Acetonitril als Lösungsmittel geeignet. Man löst die 3 Milliäquiv. entsprechende Menge der Schiffschen Base (oder des Amins) in 50 ml Eisessig oder Acetonitril und titriert im ersten Fall mit 0,1 n Perchlorsäurelösung in Eisessig potentiometrisch unter Benutzung eines p_H-Meters (Glas- und Kalomelelektrode) oder bis zum Umschlag des Methylviolettindicators nach Blaugrün. Im zweiten Fall dient 0,1 n $HClO_4$-Lösung in Dioxan als Maßflüssigkeit, die Titration erfolgt potentiometrisch[2]. Für die Titration in $CHCl_3$-Lösung verwendet man 0,3 Milliäquiv. Probe und 25 ml Lösungsmittel und titriert potentiometrisch mit 0,01 n Perchlorsäurelösung in Dioxan[3]. Die Standardisierung erfolgt hier gegen gereinigtes Diphenylguanidin. Die Titrationsergebnisse in Eisessig stimmen ausgezeichnet mit den durch Stickstoffbestimmung oder durch Überführung in die 2,4-Dinitrophenylhydrazone erhaltenen Werten überein. Eine Unterscheidung zwischen Schiffschen Basen und aliphatischen oder aromatischen Aminen ist in Eisessig nicht möglich. Dagegen sind in $CHCl_3$-Lösung *aliphatische Amine und Schiffsche Basen nebeneinander* bestimmbar. In Acetonitril gelingt die *Bestimmung von Anilin und N-Benzylidenanilin nebeneinander*. Durch Vergrößerung der Einwaage und Titration in Chloroform oder Acetonitril können noch 1% verunreinigende Amine in den Schiffschen Basen erkannt werden. H. Freytag.

Quaternäre Ammoniumsalze und Salze von heterocyclischen Basen bestimmt S. Weiner[4] durch colorimetrische Messung der Abweichung vom Äquivalenzpunkt. — *Ausführung.* Mehrere Proben einer Standardlösung des zu bestimmenden Salzes werden in mit Glasstopfen verschließbaren Erlenmeyern mit einer gegen Natronlauge und Bromthymolblau eingestellten 0,04 n-Pikrinsäurelösung titriert (reinste Pikrinsäure, aus Benzol umkristallisieren und bei 105° C trocknen, daraus eine 0,001 n, bzw. für größere Konzentrationen eine 0,04 n Lösung herstellen), bis der Niederschlag sich zusammenzuballen beginnt oder der einfallende Tropfen keine weitere Trübung mehr erzeugt. (Unter- bzw. Überschreitung des Äquivalenzpunktes.) Dann wird die Lösung in Eiswasser auf 0° C abgekühlt und durch ein trockenes Filter in ein trocknes Gefäß filtriert. Vom Filtrat bestimmt man bei 20° C in einer geeigneten Küvette bei 430 mμ die Absorption gegen Wasser. Nach gegebenen Formeln wird unter Berücksichtigung des Volumens und der Konzentration der Überschuß bzw. der Mangel an Pikrinsäure und danach der Äquivalenzpunkt berechnet oder man benutzt eine unter gleichen Bedingungen aufgestellte Eichkurve. Von unbekannten 2,3,5-Triphenyltetrazoliumjodidlösungen wurde die

[1] Analyt. Chemistry **25**, 1750—1751 (1953). Benzol Products Co., Newark, N. J.

[2] Fritz, J. S.: Analyt. Chemistry **25**, 407 (1953); vgl. das vorstehende Referat.

[3] Pifer, C. W., E. G. Wollish and M. Schmall: Analyt. Chemistry **25**, 310 (1953); vgl. diese Z. **142**, 54 (1954).

[4] Chemist-Analyst **42**, 9—13 (1953). Univ. Wausau, Wisc. (USA).

Normalität nach der beschriebenen Methode mit $3{,}06 \times 10^{-3}$ ermittelt, während gravimetrisch $3{,}07 \times 10^{-3}$ und jodometrisch $3{,}05 \times 10^{-3}$ gefunden wurden. Die zu analysierenden Lösungen müssen frei von starken Säuren sein, weil Pikrinsäure im p_H-Bereich von 0,1—0,8 von farblos nach Gelb umschlägt. H. Pohl.

Eine colorimetrische Methode zur quantitativen Mikrobestimmung von quaternären Ammoniumverbindungen und die Beseitigung von Verlusten durch Glasadsorption und Anreicherung im Schaum beschreiben J. Fogh, P. O. H. Rasmussen und K. Skadhauge[1]. Sämtliche benutzten Glasgeräte, Pipetten und Küvetten werden vor jedem Gebrauch getrocknet und dann mit einer dünnen Plexiglashaut versehen, indem sie mit einer 1—2%igen Plexiglaslösung (in Chloroform) ausgespült und danach etwa 15 min getrocknet werden. Ca, Mg, Fe^{II} und Fe^{III} sowie Cu bis zu Gehalten von 1% stören nicht. Der p_H-Wert soll auf 8,2 gehalten werden. — *Ausführung.* 4,00 ml einer Cetylpyridiniumchloridlösung (bis 25 μg/ml) versetzt man mit 0,100 ml Indicatorlösung (0,2 g Bromkresolpurpur werden in NaOH-Lösung und wenig H_2O gelöst, nach dem Verdünnen auf 200 ml wird auf p_H 8,2 eingestellt und auf 300 ml aufgefüllt) und 0,20 ml 0,5 n Dinatriumphosphatlösung, schüttelt durch und mißt gegen einen Blindansatz in 10 mm-Küvette bei 620 mμ. Der experimentelle Fehler bei Gehalten zwischen 10 und 25 μg/ml liegt unter $\pm$ 2%. Sollen die Bestimmungen in *gefärbten Flüssigkeiten* ausgeführt werden, verfährt man folgendermaßen. Man bereitet 2 völlig gleiche Lösungen mit 0,100 ml Indicatorlösung und 4,00 ml Cetylpyridiniumchloridlösung. Zur einen gibt man 0,20 ml 0,5 n Dinatriumphosphatlösung (Mischung 1), zur anderen 0,20 ml einer Pufferlösung, die 0,5 n an Dinatriumphosphat ist und 2% Teepol 410 enthält (Mischung 2). Mischung 1 mißt man gegen Mischung 2 als Blindwert. Der Temperatureinfluß zwischen 18 und 28° C ist praktisch zu vernachlässigen. H. Pohl.

Die rasche Trennung von Mischungen der drei Methylamine und des Ammoniaks gelingt nach H. Guinot und Bellier[2] auf folgenden Grundlagen: *Trimethylamin* reagiert zum Unterschied von den anderen Stoffen nicht mit Formaldehyd. Di-, Monomethylamin und Ammoniak bilden mit Formaldehyd verhältnismäßig schwer flüchtige Verbindungen (Siedepunkt der Dimethylaminverbindung 85° C, der Monomethylaminverbindung 166° C. Die Ammoniakverbindung [Urotropin] ist in wäßriger Lösung beständig). Aus der mit dem $1\frac{1}{2}$fachen der theoretischen Menge Formaldehyd versetzten Lösung wird durch einen inerten Gasstrom (Luft oder CO_2) (40 l Std) das Trimethylamin bei 60° C in 25—30 min quantitativ ausgetrieben, während die anderen Bestandteile im Kolben zurückbleiben. Das Trimethylamin wird in einer Vorlage mit Wasser aufgefangen und dort mit Standardschwefelsäure und Methylrot als Indicator titriert. *Dimethylamin* wird aus der von Trimethylamin befreiten HCHO-haltigen Lösung bei 70° C durch den Gasstrom rasch ausgetrieben, wenn man die Lösung mit 20 g KOH versetzt. Kleine Mengen der Monomethylformaldehydverbindung, die sich mit verflüchtigen, werden in mit n Natronlauge beschickten Vorlagen zurückgehalten. *Monomethylamin* wird in einer besonderen Probe bestimmt, indem man es mit Benzaldehyd in eine schwer flüchtige Verbindung (Siedepunkt 180° C) überführt. Die anderen Amine und Ammoniak werden von Benzaldehyd unter den Versuchsbedingungen (20 g KOH auf 50 ml Lösung, Temperatur 75° C) nicht angegriffen. Sie werden durch den indifferenten Gasstrom ausgestrieben und in der Vorlage mit Schwefelsäure titriert. Bestimmt man in der ursprünglichen Probe die Gesamtsumme der Amine und des Ammoniaks,

[1] Analyt. Chemistry **26**, 392—395 (1954). Stat. Seruminst., Dan. Natio. Assoc., Kopenhagen (Dänemark).

[2] Bull. Soc. chim. France **1954**, 727—732. Labor. Péchiney.

so kann der Monomethylamingehalt aus der Differenz berechnet werden. Der Gehalt an *Ammoniak* schließlich ergibt sich, indem man von dem Titrationsergebnis der Summe Trimethylamin + Dimethylamin + Ammoniak die Werte für die beiden ersten Bestandteile abzieht. — Die Analysenresultate sind im allgemeinen auf etwa 5% (relativ) genau. Im Original ist die Durchführung der einzelnen Bestimmungen genau beschrieben. G. Denk.

In einem Beitrag zur Analytik der Äthylamine teilen E. Gerber und P. Hidi[1] mit, daß die Methode zur Schnellbestimmung von *Ammoniak* von A. Rusconi[2] auch zur Bestimmung von *Monoäthylamin* geeignet ist. Di- und Triäthylamin stören nicht. Wenn Ammoniak (Ammoniumsalze) und Äthylamine in der Lösung anwesend sind, wird nach genauem Neutralisieren mit Salz- oder Schwefelsäure Formaldehyd zugegeben und die gebildete freie Säure mit 0,2 n Natronlauge gegen Bromthymolblau gemessen. Eine zweite Probe wird mit HgO geschüttelt, das Ammoniak gebunden und im Filtrat nach Zugabe von Formaldehyd Monoäthylamin bestimmt. Aus der Differenz der beiden Titrationen ergibt sich die Menge des Ammoniaks. Bestimmt man die Gesamtbasizität der Versuchslösung, kann die Summe von *Di- und Triäthylamin* ermittelt werden. — Zum selben Zweck wird auch *eine chromatographische Methode* angegeben. Die Lösung der Probe in mit Wasser gesättigtem n-Butanol läuft durch eine 8—10 cm hohe Kartoffelstärkesäule und wird mit wassergesättigtem Butanol nachgespült. Die abtropfende Lösung wird in mit Methylrot versetztem Wasser gesammelt und fortlaufend mit Säure titriert. Die ersten Titrationen geben die Menge der Äthylamine, die folgenden die des Ammoniaks. Bei einer 25 cm hohen Säule kann man auch die Summe des Di- und Triäthylamins von Monoäthylamin und dieses wieder von Ammoniak trennen. Sie werden in der angegebenen Reihenfolge eluiert. Di- und Triäthylamin können nicht voneinander getrennt werden. Die chromatographische Methode ist rascher und genauer als die erste. J. Plank.

Die Hydrazinbestimmung mit Jodat haben W. R. McBride, R. A. Henry und S. Skolnik[3] auf *organische Derivate des Hydrazins* angewandt und dabei den Endpunkt der Titration *potentiometrisch* (Pt/gesätt. Kalomelelektrode) festgestellt. Für viele monosubstituierte Hydrazine, deren Hydrazone und Salze ergibt sich eine Oxydation um 4 Stufen (4 Elektronen werden abgegeben), z. B. für Methylhydrazinsulfat, Phenylhydrazinhydrochlorid, Aminoguanidinnitrat, Diacetylhydrazin u. a. Diese Stoffe können potentiometrisch gut bestimmt werden. Für Hydrazine mit mehreren Substituenten variieren die Elektronenaustauschzahlen von 2—6 je Hydrazingruppe, z. B. gilt die Zahl 2 bei unsym. Dimethylhydrazinpikrat, 1-Methyl-1-aminoguanidinpikrat, 2,2′-Hydrazo-bis-isobutyronitril; 6 bei sym. Dimethylhydrazindihydrochlorid, Dibenzylhydrazinhydrochlorid. Allgemeine Gesichtspunkte, die eine Voraussage der Elektronenaustauschzahl bei der Oxydation von Hydrazinderivaten mit KJO_3 gestatten, haben sich nicht ergeben. Bei der potentiometrischen Titration von Phenylhydrazin in salzsaurer Lösung wurde gefunden, daß zwar eine schnell verlaufende, potentiometrisch gut erkennbare 4-Elektronenoxydation eintritt, der aber eine langsame weitere Oxydation folgt. K. Brodersen.

Aldehyde und Ketone. *Zur polarographischen Analyse* verwenden P. Souchay und M. Graizon[4] Semicarbazidchlorhydratlösungen als Grundlösung, da

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **60**, 179—182 (1954) [Ungarisch]. Univ. Budapest.

[2] Chimica (Mailand) **1950**. April.

[3] Analyt. Chemistry **25**, 1042—1046 (1953). Naval. Ordn. Test. Stat., China Lake, Calif. (USA).

[4] Chim. analytique **36**, 85—91 (1954).

die Semicarbazone (auch die von schwer reduzierbaren Aldehyden und Ketonen) in verdünnten Lösungen ausreichend beständig, leicht reduzierbar sind und darüber hinaus gut auswertbare und konzentrationsproportionale Stufen liefern. — Man polarographiert am besten in 25 ml 0,5 m Semicarbazidchlorhydratlösung, die mit m Salzsäure bzw. Natronlauge auf den gewünschten p_H-Wert eingestellt und auf 50 ml verdünnt wird. 25 ml der Lösung werden gut mit Wasserstoff durchperlt, zu dieser sauerstofffreien Lösung wird 1 ml einer 0,026 m Aldehyd- oder Ketonlösung in Alkohol zugefügt. — Die p_H-Abhängigkeit des Halbstufenpotentials der untersuchten Aldehyde und Ketone ist in Abb. 1 wiedergegeben. Sie läßt gleichzeitig erkennen, welche Aldehyde und Ketone nebeneinander polarographisch bestimmt werden können. Die sehr viel größere Beständigkeit der Aldehydsemicarbazone erlaubt darüber hinaus auch die Bestimmung von Aldehyd neben Ketonen, wenn in 0,1 m Salzsäure und 0,02 m Semicarbazidchlorhydratlösung polarographiert wird. *Butanal* läßt sich z. B. neben der 4fachen Menge *Aceton* oder der doppelten Menge *Acetophenon* aus der Höhe seiner ersten Stufe einwandfrei bestimmen. Nur Benzophenon stört. — Zur Bestimmung von Ketonen neben Aldehyden werden letztere am besten nach J. Mitchell und D. M. Smith[1] in schwach alkalischer Lösung mit Silberoxyd (3 g je 50 ml) durch einstündiges Erwärmen auf 60° C im geschlossenen Gefäß oxydiert. Dann wird in 0,5 m Semicarbazidchlorhydratlösung, die 0,3 m an Natronlauge ist, unbeschadet einer etwaigen Fällung polarographiert. *Aceton* kann z. B. vorzüglich neben großen Mengen *Butanal* bestimmt werden. *Cyclohexanon* und *Cyclopentanon* werden allerdings bei der Behandlung mit Silberoxyd angegriffen. Ihre Analyse fällt zu niedrig aus (nur 65—75% werden erfaßt). Maxima (z. B. bei Acetophenon und Aldehyden) werden durch Zusatz von Tylose unterdrückt, da Gelatine wirkungslos bleibt.

K. Cruse.

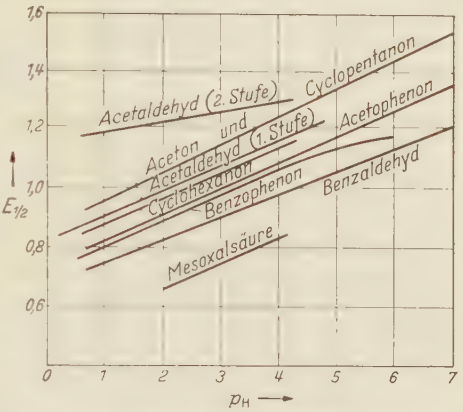


Abb. 1. p_H-Abhängigkeit der Halbstufenpotentiale von Aldehyden und Ketonen nach Souchay und Graizon.

Für die papierchromatographische Trennung von 2,4-Dinitrophenylhydrazonen verwendet H. S. Burton[2] acetyliertes[3] Filtrierpapier (Whatman Nr. 1), das als stationäre Phase die wäßrige Lösung eines Esters einer Oxysäure enthält, z. B. Äthyllactat. Das Papier wird zu diesem Zweck durch eine 50—75%ige Lösung des Esters gezogen und nach dem Abtropfen so lange im Luftstrom getrocknet, bis es gerade gesättigt ist und keine oberflächlich anhaftende Feuchtigkeit mehr aufweist. Auf die Startpunkte gibt man je 1—5 μl einer 0,1%igen Lösung der Hydrazone in Chloroform oder Methanol bzw. Äthanol. Als bewegliche Phase dient eine 1—3%ige Lösung von Tetrachlorkohlenstoff in Petroläther. Zur Trennung der Hydrazone von benachbarten aliphatischen Carbonylverbindungen empfiehlt Verf. die Chromatographie auf acetyliertem Papier mit einem wasserlöslichen Glykol-

[1] Analyt. Chemistry **22**, 746 (1950); vgl. diese Z. **132**, 314 (1951).
[2] Chem. and Ind. **1954**, 576. Univ. Oxford (England).
[3] Burton, H. S.: Chem. and Ind. **1953**, 1229.

äther als beweglicher Phase. Im UV-Licht erscheinen die Hydrazone tief purpurschwarz auf hellerem Untergrund. H. Sperlich.

2,4-Dinitrophenylhydrazone homologer n-aliphatischer Aldehyde oder Methylketone können nach Feststellungen von P. J. G. Kramer und H. van Duin[1] auf einer Säule aus Kieselsäuregel mit Nitromethan als immobiler und Petroläther als mobiler Phase aus Gemischen getrennt werden. Das Kieselsäuregel wird nach A. H. Gordon, A. J. P. Martin und R. L. M. Synge[2] hergestellt. Es wird durch ein Sieb von 20 Maschen/cm² gesiebt, getrocknet und dicht verschlossen aufbewahrt. 10 g Gel werden mit 10—12 ml Nitromethan so befeuchtet, daß es noch pulverig und trocken bleibt. Hierauf fügt man mit Nitromethan gesättigten Petroläther (Kp 40—60° C) zu, füllt die Suspension in die Säulenröhre (30 cm lang, 10,5 mm Durchmesser) portionsweise ein und drückt die Säule auf 21 cm Länge zusammen. Trennung der Hydrazone der niederen Homologen von Formaldehyd bzw. Aceton bis zu den C_{12}-Derivaten ist möglich, wenn sie sich um ein C-Atom unterscheiden, die der höheren (C_{12}- bis C_{18}-Derivate) nur bei Differenzen von 2 C-Atomen. Nach Eluierung eines Bandes verdampft man das Lösungsmittel bei niedriger Temperatur, löst den Rückstand in Chloroform und bestimmt die optische Dichte bei den Absorptionsmaxima, bei 358 mμ für Aldehyde und bei 364 mμ für Methylketone. Das Beer-Lambertsche Gesetz ist bei relativ geringen Konzentrationen gültig. Hydrazone in Mengen von 5—15 μg, je nach Kettenlänge, liefern noch sichtbare Banden auf der Säule. 1—10 μg lassen sich identifizieren. Hierzu wird die UV-Absorptionskurve gemessen. Auf die Säule bringt man 1 ml einer Lösung von 0,4 mg des betreffenden Hydrazons in der mobilen Phase. Dann behandelt man zweimal mit je 0,5 ml der gleichen Phase und fügt von ihr soviel zu, bis die gelbgefärbte Bande den Bodenteil der Säule erreicht hat. Das Mittel aus den Volumina der mobilen Phase, die erforderlich sind, das Band bis zum Säulenboden zu verdrängen (Schwellenvolumen) und dem zum völligen Eluieren notwendigen Volumen ist das *scheinbare Retentionsvolumen*. Dieses ist praktisch unabhängig von der Substanzmenge. Das *wahre Retentionsvolumen* wird aus dem scheinbaren durch Subtraktion des Volumens der in der Säule befindlichen mobilen Phase berechnet. Dieser Wert ändert sich von Säule zu Säule. Die Werte des wahren Retentionsvolumens verschiedener Säulen sind über eine Eichsubstanz miteinander vergleichbar, wofür das *2,4-Dinitrophenylhydrazon von Methylnonylketon* benutzt wird. Das Eichen wird vor und nach jeder Bestimmung vorgenommen. Es ist dies deshalb möglich, weil unter gleichen Bedingungen das Verhältnis der wahren Retentionsvolumina zueinander relativ konstant bleibt. Trägt man den Logarithmus des wahren Retentionsvolumens gegen die Anzahl der C-Atome der betreffenden Verbindungen im Koordinatensystem auf, so erhält man für Aldehyde und Ketone praktisch eine Gerade.

Normale aliphatische Alkohole und normale Methylcarbinole bis zu C_{14}-Verbindungen lassen sich mit *4-Dimethylamino-3,5-dinitrobenzoylchlorid* in die entsprechenden gefärbten Ester überführen, die nach H. van Duin[3] durch Verteilungschromatographie auf Kieselsäuregel trennbar sind. Hierzu wird die von P. J. G. Kramer und H. van Duin[4] beschriebene Methode angewendet. Die Identifizierung

[1] Recueil Trav. chim. Pays-Bas (Amsterdam) **73**, 63—67 (1954). Unilever Res. Lab., Zwijndrecht (Holland).

[2] Biochem. J. **37**, 80 (1943); vgl. diese Z. **131**, 220 (1950).

[3] Recueil Trav. chim. Pays-Bas (Amsterdam) **73**, 68—77 (1954). Unilever Res. Lab., Zwijndrecht (Holland).

[4] Vgl. das vorstehende Referat.

erfolgt durch Bestimmung der Retentionsvolumina. Durch Messung der UV-Absorption ermittelt man die Menge. Die noch ein Farbband auf der Säule liefernde geringste Menge der Ester beträgt, je nach Kettenlänge, 15–50 μg, entsprechend 5–30 μg Alkohole. Homologe Alkohole bis zu C_{10}—C_{12} sind voneinander trennbar, die höheren ($C_{10\text{-}12}$—C_{16}) nur, wenn sie sich um 2 C-Atome unterscheiden. Das Theoretische über die Verteilungschromatographie ist dem Original zu entnehmen.

Die Identifizierung von Aldehyden und Ketonen mit Hilfe der Ultrarotabsorptionsspektren ihrer 2,4-Dinitrophenylhydrazone ist nach den systematischen Untersuchungen von J. H. Ross[1] einfacher, rascher und sicherer als jene Methoden, die sich der Bestimmung der Schmelzpunkte, der UV-Absorption, der Röntgendiagramme oder der optischen Kristallprüfung bedienen. Die Hydrazone werden nach der Standardmethode von O. L. Brady und G. W. Elsmie[2] hergestellt, außer von Acetaldol, das sich ohne Salzsäure bei Raumtemperatur bildet. Das Hydrazon von Crotonaldehyd entsteht immer in saurer Lösung beim Erhitzen. Die Hydrolyse der Alkoxygruppe findet statt, wenn β-Alkoxyaldehyde in Abwesenheit von Säuren und bei anderer als Raumtemperatur reagieren. Die Messung der Ultrarotabsorption erfolgte mit einem Perkin-Elmer-Spektrophotometer (Modell 21) und Natriumchloridprisma für den Bereich von 6—15 μ. Zur Prüfung werden die Hydrazonkristalle zu einem feinen Pulver zermahlen und mit reinem Mineralöl zu einer dicken und glatten Paste angerieben. Die Dicke der Pastenschicht zwischen zwei Steinsalzplattchen wird so reguliert, daß sie durchscheinend für starkes Licht ist. Das Mineralol erteilt dem Spektrum Absorptionsbanden bei 1460 cm^{-1}, (6,85 μ) und 1377 cm^{-1}, (7,26 μ). Die Bande bei 720 cm^{-1}, (13,88 μ) tritt nicht auf, weil die Ölmenge nur klein ist. Im Falle von Chloroformlösungen wird die Eigenabsorption des Chloroforms durch Verwendung der gleichen Menge Lösungsmittel ausgeschaltet. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind tabellarisch und graphisch im Original dargestellt. H. Freytag.

Die Bestimmung von Aldehyden und Ketonen nach einer volumetrischen Methode mittels Phenylhydrazin haben A. P. Terentjev und K. S. Zabrodina[3] durchgeführt. Während frühere Analysenmethoden, bei denen die Bestimmung des Stickstoffs (der aus dem Überschuß des Phenylhydrazins in der Reaktion stammt) spezielle Apparaturen und Zeit erfordern, erlaubt die neue Methode, Phenylhydrazin quantitativ durch Titration mit Kupferacetat in Gegenwart von Pyridin zu bestimmen:

$$2\,C_6H_5NH\cdot NH_2 + 6\,(CH_3CO_2)_2Cu + H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow C_6H_6 + C_6H_5OH + 2\,N_2 + 6\,CH_3CO_2Cu + 6\,CH_3COOH\,.$$

Arbeitsweise. In einen konischen 100 ml-Kolben werden aus einer Bürette 8—15 ml 2,5%ige salzsaure Phenylhydrazinlösung in Wasser-Pyridinmischung (3:5) eingelassen und eine Einwaage (0,05—0,16 g) des zu untersuchenden Stoffes dazu gegeben. Der Kolben wird verschlossen und einige Stunden im Dunkeln stehen gelassen, damit das Phenylhydrazon sich bilden kann. Nebenbei werden Blindversuche mit salzsaurem Phenylhydrazin allein angestellt (weil der Titer des salzsauren Phenylhydrazin sich schnell ändert). Nach der Bildung des Phenylhydrazons dessen Menge von der Zusammensetzung des CO-enthaltenden Stoffes abhängt, wird der Überschuß von Phenylhydrazin schnell mit 0,1—0,2 n Kupferacetat titriert, bis

[1] Analyt. Chemistry **25**, 1288—1303 (1953). Carbid, Carbon Chemicals C., South Charleston, W. V. (USA).

[2] Analyst. (London) **51**, 77 (1926); vgl. diese Z. **71**, 211 (1927).

[3] Dokl. Akad. Nauk (Ber. Akad. Wiss.) SSSR, N.S., **95**, 85–87 (1954) [Russisch]. Lomonossov-Univ. Moskau.

die Farbveränderung von bräunlichgelb auf bräunlichgrün eintritt. Es empfiehlt sich, vor der Titration 5—7 ml Äther zuzugeben, der in Wasser schwerlösliche Stoffe besser auszieht. Der Titer des salzsauren Phenylhydrazin wird bestimmt und die Berechnung nach der Formel: % CO = 28,01 $(a—b)/30\,S$ vollzogen. Die Zahl der CO-Gruppen je Mol ist gleich $M\,(a-b)/3000\,S$. (a = ml essigsaure Kupferlösung im Blindversuch, b = ml essigsaure Kupferlösung bei der Titration des Stoffes, S = g Einwaage und M = Molekulargewicht des zu untersuchenden Stoffes).

Martha Wildau.

Die Bestimmung von Aldehyden in Gegenwart von Säuren, Ketonen, Acetalen und Vinyläthern führen S. Siggia und E. Segal[1] mit modifiziertem Tollens-Reagens aus. — *Arbeitsweise.* Für jede Bestimmung stellt man das Reagens frisch her, indem man genau 50 ml 0,1 n Silbernitratlösung in einem 250 ml Schliffkolben mit 1 ml 6 n Natronlauge versetzt, schüttelt und konz. Ammoniak bis gerade zur Auflösung des Silberoxydniederschlages zufügt (1—2 ml). Zu großer Ammoniaküberschuß macht das Reagens weniger empfindlich. Die aldehydhaltige Probe, entsprechend 0,0015—0,0020 Mol, setzt man zu und schüttelt das Reaktionsgemisch einige Minuten. Die Entstehung eines Silberspiegels oder eine braune Trübung bedeutet positive Reaktion. Man läßt die Lösung eine für den betreffenden Aldehyd charakteristische Zeit stehen (Tab. im Orig. oder Bestimmung in einem Vorversuch) und titriert dann mit 0,1 n Kaliumjodidlösung den Silberüberschuß potentiometrisch (Ag- und Kalomelelektrode; Kaliumnitratbrücke). Zur Berechnung verwendet man die Gleichung: % Aldehyd $= (A — B) \times N \times M \times 10/200 \times E$; hierbei bedeuten A und B die von 50 ml 0,1 n Silbernitratlösung bzw. die im Versuch verbrauchten Milliliter Kaliumjodidlösung, N die Normalität der Kaliumjodidlösung, M das Molekulargewicht des Aldehyds und E die Einwaage. — Acetale, Vinyläther und Ketone stören nicht, ausgenommen Cyclohexanon. Hingegen stören Verbindungen mit reaktionsfähigen Halogengruppen. Salicylaldehyd reagiert nur sehr langsam; noch nach 1 Std ist er nur wenig oxydiert. Die Übereinstimmung der nach der neuen Methode erhaltenen Ergebnisse mit jenen nach anderen Verfahren gewonnenen ist gut. H. Freytag.

Zur Bestimmung von Aldehyden in Gegenwart von Ketonen und zur Bestimmung der Acetale nach der Säurehydrolyse ist nach H. Siegel und F. T. Weiss[2] die von W. Ponndorf[3] beschriebene argentometrische Methode nach Einführung einiger Abänderungen gut anwendbar, zumal Nebenreaktionen ausgeschaltet sind. — *Ausführung.* Man fügt zu 25 ml 0,1 n Silbernitratlösung in einem 100 ml-Meßkolben die zu untersuchende Lösung, die etwa 0,5 Millimol Aldehyd enthalten soll. Wenn nötig, wird die Probe in einer Ampulle eingewogen. Nach Zufügen von 5 ml 0,5 n Natronlauge wird auf einer Schüttelmaschine 15 min geschüttelt, nach Zugabe weiterer 2 ml 0,5 n Natronlauge schüttelt man erneut 10 min, nach Zusatz von 10 ml 6 n Natronlauge wiederum 10 min. Hierauf säuert man mit 5 ml 18 n Schwefelsäure an, füllt nach dem Abkühlen auf 100 ml auf und filtriert. In 50 ml des Filtrates titriert man den Silberüberschuß nach Zugabe von 4 ml Eisenalaunlösung als Indicator mit 0,05 n Thiocyanatlösung bis zu einer langsam verschwindenden Rotfärbung, nach 30 sec langem heftigen Schütteln bis zur eben bleibenden Rotfärbung zurück. Eine Blindprobe unter gleichen Bedingungen ist auszuführen. — Bei reinen Aldehyden gibt das Verfahren auf $\pm$ 2% genaue Werte. Acrolein liefert infolge Oxydation der olefinischen Bindung zu hohe Werte. Ketone mit Ausnahme von

[1] Analyt. Chemistry **25**, 640—642 (1953). Gener. Aniline & Film Corp. Easton, Pa.

[2] Analyt. Chemistry **26**, 917—919 (1954). Shell Development Co., Emeryville, Calif. (USA).

[3] Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 1913 (1931); vgl. diese Z. **89**, 451 (1932).

Cyclohexanon und Cyclopentanon reagieren unter den Versuchsbedingungen nicht merklich. Man kann Aldehyde in Gegenwart von Ketonen mit ± 3% Genauigkeit erfassen. Ester, Carbonsäuren und Monoalkohole stören nicht. Der störende Einfluß von Polyalkoholen kann ausgeschaltet werden, indem man die Aldehyde im Wasserdampfstrom abdestilliert. Acetale werden zur Bestimmung hydrolysiert, indem man sie mit 2 n Schwefelsäure 3 Std auf 60° C erwärmt. Das Verfahren ist auch für Mischungen von Acetalen und Aldehyden anwendbar.

Über Farbreaktionen von Ketonen berichten L. Rosenthaler und G. Vegezzi[1], wobei besonders der *Ketonnachweis in denaturierten Alkoholen* interessiert. — Folgende Ketonreaktionen wurden untersucht: 1. Diazoreaktion, 2. Bromnitrosoreaktion, 3. Nitroprussidreaktion, 4. Kondensation der Ketone mit Vanillin oder p-Oxybenzaldehyd in Gegenwart von Schwefelsäure. Nur die beiden letzten Reaktionen eignen sich zum Ketonnachweis in Gegenwart von Alkohol. Die Versuche wurden mit 38 verschiedenen Ketonen durchgeführt und die Ergebnisse jeweils tabellarisch zusammengefaßt. — *1. Diazoreaktion.* Zu einem Gemisch von je 5 ml 15%iger Natronlauge und Diazolösung (Gemisch aus 1 Teil 0,7%iger $NaNO_2$-Lösung + 4 Teilen einer Lösung von 1 g Sulfanilsäure in 150 g Wasser und 50 g 5 n Salzsäure) wird etwas Keton zugesetzt. Die Beobachtung erfolgt innerhalb 3 Std. — *2. Bromnitrosoreaktion.* In Abänderung des Piloty-Stockschen Verfahrens wird die wäßrige Lösung oder die Suspension des Ketons mit 1 Tropfen 10%iger Hydroxylaminhydrochloridlösung versetzt und gegebenenfalls geschüttelt. Nach Zusatz von Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion wird mit Äther überschichtet und langsam unter Schütteln eine frisch bereitete gelbe Hypobromitlösung zugesetzt, bis die wäßrige Flüssigkeit gelb gefärbt ist. Bei positivem Ausfall ist der Äther grün oder blaugrün gefärbt. Negativ verhalten sich unter anderem Acetylmethylcarbinol, Amylhexylketon, Benzophenon, Butyrophenon, Dibenzalaceton, Methylnaphthyl- und Propylhexylketon. — *3. Nitroprussidreaktion.* In Abänderung der Legalschen Probe und ihrer Modifikationen wird zu einer Lösung von 2 Tropfen eines flüssigen oder 0,1 g eines festen Ketons in 1 ml Äthanol 1 ml einer 1%igen wäßrigen Lösung von Nitroprussidnatrium und 0,5 g Ammoniumbromid zugesetzt. Nach dem Umschütteln wird mit einigen Tropfen Ammoniumhydroxyd überschichtet. Die entstandenen Färbungen sind nur teilweise längere Zeit beständig. — *4. Kondensation mit Vanillin oder p-Oxybenzaldehyd in Gegenwart von Schwefelsäure.* Die Lösung von 25 mg des Aldehyds in 10 ml der 0,1%igen alkoholischen Lösung des Ketons wird mit 5 ml Schwefelsäure versetzt. Nach 15 min wird beobachtet. Die Reaktion des Acetons mit p-Oxybenzaldehyd-Schwefelsäure erwies sich als besonders charakteristisch und empfindlich. Bei einer Anzahl von Reaktionen wurden die Absorptionsspektren gemessen. Th. Breyhan.

Die Mikrobestimmung von Acetaldehyd über das 2,4-Dinitrophenylhydrazon durch Extraktion führen G. R. A. Johnson und G. Scholes[2] durch. Die Methode ist nicht spezifisch für Acetaldehyd und kann auch zur Bestimmung anderer Carbonylverbindungen dienen. Sie hat sich gut bei der Bestimmung von Acetaldehydspuren in wäßrigen Lösungen von Milchsäure und Äthylalkohol bewährt, die durch Einwirkung von Röntgenstrahlen entstanden sind. 0,2 m Milchsäure, 0,2 m Äthylalkohol, 10^{-3} m Brenztraubensäure- und 10^{-3} m Wasserstoffperoxydlösung stören nicht. Der Analysenfehler lag in allen Fällen unter ± 3%. - *Ausführung.* Zu 20 ml einer Lösung mit 5—35 μg Acetaldehyd gibt man 5 ml 2,4-Dinitro-

[1] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern). 44, 475—484 (1953). Lab. Eidg. Alkohol-Verw., Bern.

[2] Analyst (London) 79, 217—219 (1954). Univ. Durham, Newcastle upon Tyne.

phenylhydrazinreagens (0,25 g in 100 ml 30%iger Perchlorsäurelösung) und läßt 30 min bei Raumtemperatur einwirken. Dann extrahiert man das gebildete Hydrazon durch heftiges Schütteln mit 20 ml Tetrachlorkohlenstoff (1 min) und wiederholt die Extraktion mit 5 ml CCl_4 (15 sec). Die vereinigten Extrakte werden in einem 50 ml-Meßkolben mit 2 ml 0,1 n alkoholischer Natronlauge versetzt und sofort mit absolutem Alkohol zur Marke aufgefüllt. Die Messung der roten Lösung soll innerhalb von 10 min nach Alkalizugabe in 40 mm Schichtdicke bei Blaugrünfilter (490 mμ) erfolgen. Ebenso wird ein Blindwert bestimmt. Die Färbung ist etwa 15 min konstant und verblaßt dann langsam. Eine Eichkurve wird mit Acetaldehyd-2,4-Dinitrophenylhydrazonlösung in Tetrachlorkohlenstoff unter den gleichen Bedingungen aufgestellt und reicht bis 180 μg je 20 ml.

Eine selektive colorimetrische Bestimmungsmethode für Propionaldehyd gründen L. H. Jones und J. R. Riddick[1] auf die Reaktion mit Ninhydrin in konz. Schwefelsäure. Die entstehende rotblaue Färbung besitzt ein Absorptionsmaximum bei 595 mμ. Das Lambert-Beersche Gesetz ist unter den Bedingungen der Arbeitsvorschrift im Bereich 0—30 μg Propionaldehyd erfüllt. Die Färbung ist nur etwa 15 min konstant. Der Analysenfehler wird mit $\pm$ 5% angegeben. Formaldehyd verhindert die Propionaldehyd-Ninhydrinreaktion und wird deshalb vor der Bestimmung entfernt, indem man die Aldehyddämpfe durch eine Waschflasche mit Glycin leitet. Acetaldehyd, Paraldehyd, Isobutyraldehyd, Crotonaldehyd, Furfurol, Benzaldehyd, Vanillin und Salicylaldehyd beeinträchtigen die Bestimmung des Propionaldehyds nicht. Nur Acrolein stört etwas durch Dunkelfärbung, während n-Butyraldehyd eine Rotfärbung ergibt, die weniger intensiv ist als die von Propionaldehyd und bei 470 mμ ein Absorptionsmaximum besitzt. 1000 μg Aceton täuschen die Anwesenheit von 4 μg Propionaldehyd vor. — *Ausführung.* Man bringt die Einwaage der Probe in einen Meßkolben mit 5%iger $NaHSO_3$-Lösung und füllt mit dieser Lösung zur Marke auf. 0,5 ml Abnahme mit höchstens 30 μg Propionaldehydgehalt versetzt man mit 4,0 ml konz. Schwefelsäure, verschließt die Röhre und kühlt auf 25° C ab. Dann setzt man 0,2 g Ninhydrinreagens zu (3%ige Lösung in 5%iger $NaHSO_3$-Lösung), verschließt wiederum, läßt 1 Std zur Farbentwicklung stehen, verdünnt mit konz. Schwefelsäure auf 12,5 ml und mißt nach dem Durchmischen bei 595 mμ in 10 mm-Küvette gegen einen Blindansatz. Die Eichkurve stellt man mit Propionaldehydtestlösung unter den gleichen Bedingungen auf. — *Zur Analyse formaldehydhaltiger Proben* schaltet man 4 Gaswaschflaschen hintereinander und beschickt die erste mit 20 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung, die zweite mit 20 ml einer Lösung von 5 g Glycin in 250 ml gesätt. $NaHCO_3$-Lösung, die dritte und vierte mit 20 bzw. 15 ml 5%iger Natriumhydrogensulfitlösung. Man gibt 1,0 ml der Aldehydprobe, die 1—3 mg Propionaldehyd enthalten soll, in die erste Waschflasche und leitet einen Luftstrom (0,2 l/min) 3 Std lang durch die Apparatur. Anschließend vereinigt man die Inhalte der 3. und 4. Waschflasche in einem 50 ml-Meßkolben, füllt mit Wasser zur Marke auf und entnimmt 0,5 ml für die colorimetrische Bestimmung. — *Zur Bestimmung von Propionaldehyddämpfen in der Luft* leitet man die zu untersuchende Probe mit der Geschwindigkeit 0,2 l/min durch die vorstehend angegebene Apparatur (ohne die 1. Waschflasche) und verfährt wie beschrieben. H. Pohl.

Ein colorimetrisches Verfahren zur Bestimmung von iso-Butyraldehyd in n-Butyraldehyd wird von G. R. Primavesi[2] angegeben. Es beruht auf der Beobachtung,

[1] Analyt. Chemistry 26, 1035—1038 (1954). Commercial Solvents Corp., Terre Haute, Ind. (USA).

[2] Analyst (London) 78, 647—651 (1953). Destillers Co., Ltd., Great Burgh, Epsom, Surr. (England).

daß die KOMAROWSKY-Reaktion (Erhitzen mit konz. Schwefelsäure und einer alkoholischen Lösung von Salicylaldehyd) bei iso-Butanol eine 100—150mal stärkere Färbung liefert als bei n-Butanol. iso-Butyraldehyd kann durch Reduktion mit Natriumborhydrid in iso-Butanol übergeführt und dann nach dem obigen Prinzip bestimmt werden. Die Einzelheiten der Methode mögen dem Original entnommen werden. H. SPERLICH.

Eine Bestimmungsmethode für Carbonylverbindungen mittels Semicarbazid bzw. Hydroxylamin wurde von A. J. FEUELL und J. H. SKELLON[1] entwickelt. Für Carbonylverbindungen, deren Semicarbazone leicht ausfallen, verwendet man das *Semicarbazidverfahren*, das jedoch für oxydierte Fettsäuren und Ester nicht verwendbar ist. — *Ausführung.* 0,2 g der Carbonylverbindung löst man in 10 ml Wasser (oder auch verdünnter Essigsäure oder Alkohol). Von Ketonsäuren löst man 0,4 g in 16 ml Alkohol. Dann versetzt man mit 10 ml Reagenslösung (3 g Semicarbazidhydrochlorid und 3 g Natriumacetat in 100 ml Wasser), läßt zur Abscheidung des Semicarbazons stehen, filtriert ab, wäscht mit zweimal je 5 ml Wasser, vereinigt Waschflüssigkeit und Filtrat und bestimmt darin nach der Jodcyanidmethode von R. LANG[2] das überschüssige Semicarbazid. Die Differenz zu einer ebenso durchgeführten Blindbestimmung entspricht dem Carbonylgehalt. — *Für oxydierte Fettsäuren und deren Ester* wird das *Hydroxylaminverfahren* empfohlen, das eine Modifikation der Methode von J. G. MALTBY und G. R. PRIMAVESI[3] darstellt. Es wird hierbei außer dem bromphenolblauhaltigen Hydroxylaminreagens nach MALTBY und PRIMAVESI (I) noch ein zweites Reagens (II) verwendet, das an Stelle von Hydroxylamin 5 g Natrium- oder Ammoniumacetat enthält und mit 2 n Salzsäure auf Farbgleichheit mit ersterem eingestellt wird. Dadurch werden Störungen durch Färbung der Probe beseitigt und Abweichungen von der Neutralität kompensiert. — *Ausführung.* Die Einwaage (entsprechend 0,002—0,004 Mole Carbonylverbindung) löst man in 25 ml Wasser oder Alkohol, gibt 20 ml davon zu 60 ml Reagens I in einen Kolben und die restlichen 5 ml zu 15 ml Reagens II in einen Zylinder und titriert nach 5—10 min die Probe mit 0,2 n Lauge auf Reagens II-Färbung, nachdem man diesem eine entsprechende Menge Wasser zugefügt hat. Etwas von der Lösung gibt man in einen zweiten Zylinder und vergleicht die Färbungen. Gegebenenfalls muß man noch vorsichtig weitertitrieren. Wenn Farbgleichheit erzielt ist, läßt man die Zylinder 5—10 min stehen und vergleicht dann nochmals, da einige Verbindungen nur langsam reagieren. Liegen Substanzen vor, die in der Kälte nicht reagieren, so muß man 20 min auf dem Wasserbad erhitzen. H. FREYTAG.

Zur mikroskopischen Schmelzanalyse von mehrkernigen Aromaten und Benzolderivaten verwenden D. E. LASKOWSKI, D. G. GRABAR und W. C. MCCRONE[4] als Reagens das schon von M. ORCHIN und E. O. WOOLFOLK[5] vorgeschlagene *2,4,7-Trinitrofluorenon* (TNF). Das Wesen der Methode besteht darin, daß man unter dem Heizmikroskop auf einem Objektträger je einige Milligramm von der zu identifizierenden Substanz und TNF etwas entfernt voneinander schmelzt, unter einem Deckglas zusammenlaufen läßt, wobei sich in der Mitte eine Additionsverbindung bildet, das Ganze erstarren läßt und beim erneuten Erhitzen (um 3° C in jeder Minute) die Temperaturen beobachtet, bei denen 1. die reine unbekannte

[1] Analyst (London) **78**, 135—140 (1953). Acton Techn. College, London.
[2] Z. anorg. allg. Chem. **122**, 332 (1922); vgl. diese Z. **67**, 42 (1925/26).
[3] Analyst (London) **74**, 498 (1949); vgl. diese Z. **131**, 295 (1950).
[4] Analyt. Chemistry **25**, 1400—1404 (1953). Inst. Technol., Chicago, Ill. (USA).
[5] J. Amer. Chem. Soc. **68**, 1727 (1946).

Verbindung, 2. das Eutektikum zwischen der unbekannten Verbindung und der Additionsverbindung, 3. die reine Additionsverbindung und 4. das Eutektikum zwischen Additionsverbindung und dem reinen TNF schmelzen. In manchen Fällen zersetzt sich die Additionsverbindung wieder, bevor sie schmilzt (Peritektikum). Außer den 4 Schmelztemperaturen zieht man noch etwaige andere auffällige Erscheinungen wie Pleochroismus, Polymorphie u. a. zur Identifizierung heran. Die unbekannten Substanzen müssen möglichst rein sein. Gemische zerlegt man vorher beispielsweise durch Chromatographie. F. Neumann.

Eine UV-absorptiometrische Bestimmungsmethode von C_9- und C_{10}-Aromaten beschreiben M. S. Norris und N. D. Coggeshall[1]. – Es werden von 15 mono-, ortho, meta- und parasubstituierten C_9- und C_{10}-Aromaten die Absorptionsspektren im UV-Licht mit einem Beckman-Quarzspektrophotometer aufgenommen. Dabei zeigen die einzelnen Gruppen mehr oder minder verschieden ausgeprägte Maxima und lassen sich in 4 Absorptionsklassen einteilen. Die Arbeitstechnik wird mit verschiedenen Gemischen von synthetischen Lösungen überprüft und mit chromatographischen Analysenergebnissen verglichen. Die Übereinstimmung zwischen beiden Verfahren ist als gut zu bezeichnen. Einzelheiten über die Ausführung der Analysen werden nicht mitgeteilt. Die Verff. empfehlen die Methode als Routineverfahren. H. Pohl.

Eine Abweichung vom Beerschen Gesetz bei der spektrophotometrischen Diphenylbestimmung stellt J. B. Davenport[2] fest. Die Diphenylkonzentrationen von 0—10 mg in 100 ml *Petroläther* (Kp 55—62° C) wurden in einem Beckman-DU-Spektrophotometer bei 250 mμ in 10 mm-Küvetten gemessen. Bis zu einer Konzentration von 1 mg/100 ml und einer Extinktion von 0,8 wird das Beersche Gesetz erfüllt, darüber hinaus wurde eine Abweichung festgestellt. Über 4 mg bis 10 mg Diphenyl/ml ist kein Unterschied in der Durchlässigkeit mehr festzustellen. Ein ähnliches Verhalten zeigen Naphthalin und Anthracen, wie E. A. Braude, J. S. Fawcett und C. J. Timmons[3] nachweisen konnten, das von ihnen auf die Fluorescenz des Absorptionsmediums zurückgeführt wird. H. Pohl.

J. M. Vandenbelt und C. Henrich[4] überprüfen beim *Diphenyl und Anthracen* bei höheren Konzentrationen die von J. B. Davenport[5] mit dem Beckman-Spektralphotometer beobachteten Abweichungen vom Beerschen Gesetz. Die Verf. vergleichen die gemessene Absorption des Beckman-Spektralphotometers mit der des Cary-Photometers. Mit dem Cary-Photometer ist das Beersche Gesetz noch bei höherer Konzentration des Diphenyls (> 3 mg/100 ml) erfüllt als mit dem Beckman-Gerät. Diese Unstimmigkeit läßt sich nicht durch den oft beobachteten „Fluorescenzeffekt" deuten. Beim Anthracen zeigt, besonders bei der Wellenlänge 373,5 mμ, auch das Cary-Photometer bei höheren Konzentrationen (5 mg/100 ml) eine starke Abweichung vom Beerschen Gesetz. Diese Abweichung läßt sich durch die starke Fluorescenz des Anthracens bei 382 mμ erklären. Die Verff. weisen darauf hin, daß bei beobachteten Abweichungen vom Beerschen Gesetz nicht

[1] Analyt. Chemistry **25**, 183–187 (1953). Gulf Res. & Development Co, Pittsburg, Pa., (USA).

[2] Analyst (London) **78**, 558 (1953). Commonw. Sci., Industr. Res. Organis., Homebush, N. S. W. (Australien).

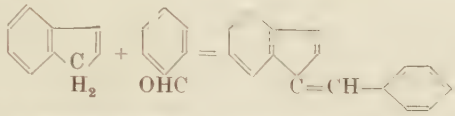
[3] J. chem. Soc. (London) **1950**, 1019.

[4] Analyst (London) **79**, 586—588 (1954). Res. Labor. Parke, Davis & Comp., Detroit, Michigan (USA).

[5] Analyst (London) **78**, 558 (1953); vgl. das vorstehende Referat.

immer die Lösung allein die Ursache ist, sondern oftmals die benutzten Apparate diese Diskrepanzen hervorrufen; darum ist immer eine vorhergehende Überprüfung der benutzten Spektralphotometer auf ihre Brauchbarkeit bei höheren Konzentrationen notwendig. H. Specker.

Zur colorimetrischen Bestimmung von Inden verwenden W. Roman und M. Smith[1] die gelbgefärbte Verbindung, die aus Inden und Benzaldehyd in alkalischer Lösung entsteht:



Ausführung: In 2 Erlenmeyer-Kolben A(und B) mit eingeschliffenem Stopfen gibt man je 10 ml der Lösung mit 1—10% Inden und 5 ml einer 20%igen alkoholischen Lösung von Benzaldehyd. Zu B fügt man 10 ml 4%ige Essigsäure, dann zu beiden 5 ml 5%ige alkoholische Kalilauge und nach genau 30 min zu A 10 ml 4%ige Essigsäure. Die organische Schicht der beiden Proben schüttelt man in 2 Reagensgläsern mit etwa 1 g Na_2SO_4. Nach 5 min mißt man die Extinktion, wobei B als Blindwert dient. Verwendet wurde ein Hilger-Spekker-Photometer mit 1 cm-Zelle und den Filtern Ilford Nr. 603 und H 503. — Die Eichkurve wird in gleicher Weise mit bekannten Mengen Inden (1—10%) aufgenommen. G. Denk.

Über die capillare Trennung von Anthracen, Phenanthren und Carbazol stellte L. Sommer[2] Versuche an. Zur Capillaranalyse eignen sich Sch. & Sch.-Papiere Nr. 5892, 602h, Whatman-Papiere Nr. 40, 42 und Eaton-Dikeman-Papier Nr. 613. Die Substanz löst man in Benzol und bringt einen Tropfen davon auf das Papier, das man auf ein geeignetes Glas als Unterlage legt. Über der Mitte des Tüpfels befestigt man eine Capillare mit Benzol, das nachtropft und die Verbindungen allerdings recht unvollkommen trennt. Zum Nachweis benutzt man die Fluorescenz im filtrierten UV-Licht. Man kann so je ml Lösung 30 μg Anthracen (intensiv hellblau fluorescierend) 70 μg Carbazol (dunkelviolett), 100 μg Phenanthren (schwach violett) nachweisen. Auf dem Papier konzentriert sich das Carbazol in der Tüpfelmitte, Anthrazen und Phenanthren gehen an die Peripherie. Durch Dämpfe konzentrierter Salpetersäure (D 1,4) werden binnen 10 sec die Carbazolflecken grün, Anthracen wird gelb (Anthrachinon), Phenanthren erst bei höheren Konzentrationen und längerer Einwirkungsdauer ebenfalls gelb (Phenanthrenchinon). An der Grünfärbung kann man Carbazol neben der doppelten Anthracenmenge erkennen (Nachweis im Rohanthracen). Schwefelsäure und Ammoniak löschen ohne sonst sichtbare Veränderung die Fluorescenz von Phenanthren und Carbazol, wodurch der Anthracennachweis im UV-Licht möglich ist. — Die Papierchromatographie ist zur Trennung der drei Stoffe wenig geeignet. Dagegen liefert die Chromatographie der benzolischen Lösungen an aktivem Aluminiumoxyd, gewonnen durch einstündiges Glühen von Aluminiumhydroxyd bei 600° C, gute Ergebnisse. *Rohanthracen* zerlegt sich in eine oberste, stark fluorescierende Zone von Acridin, in einen stark gelb fluorescierenden Ring von Naphthacen, in eine violette fluorescierende Carbazolzone, die in weißem Licht sich grün verfärbt, in eine breite braune Zone von Anthrachinon und Anthracenölen und in eine Zone eines Gemisches von Anthracen und Phenanthren mit blau- und rotvioletter Fluorescenz. *Rohcarbazol* zeigt unter diesen

[1] Analyst (London) **78**, 679—680 (1953). Petrocarbon Ltd., Trafford Park, Manchester (England).

[2] Chem. Listy **48**, 624—625 (1954) [Tschechisch]. Naturwissensch. Fak., Brünn.

Bedingungen einige grüne und braungrüne Zonen, die an der Luft unbeständig sind. Wahrscheinlich handelt es sich hierbei um Oxydationszwischenprodukte des Carbazols, die an sich bekannt sind. Das aus der Säule mit wenig Benzol eluierte Anthracen war frei von Acridin, Anthracenolen und chromogenen Stoffen. H. Freytag.

IV. Spezielle analytische Methoden.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Atmosphärische Luft. *Zur analytischen Bestimmung des Kohlendioxydgehaltes* verbesserte G. Wagner[1] die Pettenkofer-Hessesche Methode derartig, daß die Reproduzierbarkeit und Fehlerstreuung der Werte unter 1% liegt. — *Ausführung.* Sämtliche verwendeten Geräte bestanden aus „Jenaer Geräteglas 20" und wurden vor Gebrauch 3—4 Std mit überhitztem Wasserdampf von 350° C ausgedämpft und anschließend mit destilliertem Wasser ausgekocht. Als Probegefäße dienen mit Gaszu- und ableitungsrohr versehene 1000 ml-Erlenmeyer-Kolben, deren Rauminhalt durch Auswägen genau festgestellt wurde. Die Kolben waren bis zum Gebrauch mit destilliertem Wasser gefüllt, wurden dann entleert, 4 mal mit Leitfähigkeitswasser ausgespült und 10 sec austropfen gelassen, so daß sie immer einen gleichmäßigen Wasserfilm hatten. Die zu untersuchende Luft wurde 15 min mit 2 Liter/min durchgeleitet, dann ließ man 15 min zwecks Temperaturausgleich stehen, entfernte das Gaseinleitungsrohr, gab sofort 25 ml einer eingestellten Bariumhydroxydlösung zu, verschloß den Kolben mit Schliffstöpsel und schüttelte genau 30 min. Dann wurde der Stopfen entfernt und der Kolben auf die Spitze einer mit eingestellter Oxalsäurelösung gefüllten automatischen Bürette gesteckt. Nach Zugabe von 20 ml Oxalsäure setzte man 2 Tropfen 1%ige Phenolphthaleinlösung zu und titrierte rasch zu Ende. Der Zeitpunkt der Zugabe der Barytlösung wurde so gewählt, daß bei Beendigung der Titration die nächste begonnen werden konnte, um immer den gleichen Arbeitsablauf zu haben. Zur Herstellung der 0,01000 n Oxalsäurelösung wurde 1,2605 g krist. Oxalsäure in einem mit CO_2-freiem Stickstoff gefüllten 2 Liter-Meßkolben mit Leitfähigkeitswasser gelöst und nach dem Auffüllen und Mischen unter Luftabschluß in eine automatische Bürette mit Natronkalkverschlüssen unter Stickstoffdurchleiten übergehebert. Zur Bereitung der etwa 0,01 n Barytlösung wurden 1,720 g Bariumhydroxyd + 0,4 g Bariumchlorid in 1000 ml dest. Wasser im Meßkolben gelöst, die Lösung wurde mehrfach umgeschüttelt, 48 Std stehengelassen und dann vorsichtig unter Luftabschluß in eine Spezialvorratsflasche übergehebert. Die Feststellung des Wirkungswertes erfolgte jeden Tag vor Versuchsbeginn. Hierzu wurden 25,00 ml entnommen und in einen 100 ml-Erlenmeyer-Kolben entleert, der mit CO_2-freiem Stickstoff durchspült wurde. Dann wurden 23 ml Oxalsäure zugegeben, mit 1 Tropfen Phenolphthalein versetzt und rasch auf farblos titriert. — Systematische Versuche wurden an 3 verschiedenen Orten unter den geschilderten Bedingungen durchgeführt, wobei je 2 Kolben mit normalem Tageslicht und 2 andere Kolben mit Licht von bekannter Wellenlänge bestrahlt wurden. Zeitweilig ergaben sich Abweichungen vom CO_2-Gehalt bis zu 30%, die von der Großraumwetterlage und den vorhandenen Kondensationskernen einerseits und von der Wellenlänge des zur Bestrahlung verwendeten Lichtes andererseits abhängig waren. Durch Zwischenschalten eines Thermodiffusionsrohres nach G. Stetter[2] in die Ansaugsonde konnten diese Erscheinungen zum Verschwinden gebracht werden. H. Pohl.

[1] Österr. Chemiker-Ztg. **54**, 133—138 (1953). Techn. Hochschule, Wien.

[2] Über eine kolloidale Phase der Kohlensäure in der Atmosphäre. Abhandl. d. math.-naturw. Klasse d. Österr. Akad. d. Wissensch., **1952**, Nr. 10, S. 131.

Zur Bestimmung von gasförmigen Kohlenwasserstoffen in der Luft benutzen E. R. Quiram, S. J. Metro und J. B. Lewis[1] Silicagel (bei etwa −73° C) als Auffangadsorbens. Die Desorption erfolgt in ein evakuiertes Gefäß und die Analyse mit Hilfe eines Massenspektrometers. Dabei müssen andere verunreinigende Gase, wie Verbindungen des Schwefels, Chlors und Stickstoffs sowie die Oxyde des Kohlenstoffs getrennt bestimmt werden. Mit Hilfe von synthetischen Gemischen mit weniger als 1% Kohlenwasserstoffen wurde das Verhalten des Silicagels bei veränderter Temperatur, auch gegenüber höhermolekularen Kohlenwasserstoffen studiert, ebenso sein Verhalten gegenüber Wasserdampf und bei wechselnden Mengen Adsorbens. In Gemischen mit 0,08—0,31 Vol% gesättigter und ungesättigter Kohlenwasserstoffe neben Schwefelverbindungen, CO und N_2 wurden mit Hilfe von 25 g Silicagel 95% der C_3-, C_4- und C_5-Kohlenwasserstoffe wiedergefunden, von Äthan nur 60%. Die Ausführung der Methode wird eingehend beschrieben, ihre Wirkung ist vorzüglich eine qualitative und sie kann beispielsweise angewandt werden, um die Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen in geringen Mengen in der Luft nahe von Raffinerien festzustellen. Dabei handelt es sich um Methan, Propan und Isopentan von 3—8 Teilen je Million. A. Schleicher.

Die Acetylenbestimmung in der Luft nach B. J. Purser[2] erfordert nach neueren Angaben des Autors[3] für jede Bestimmung eine Acetylenvergleichslösung, die man folgendermaßen herstellt. Man füllt eine kleine kalibrierte, 10 ml-Gaspipette mit Acetylen und fängt dieses im Luftstrom in einer mit fester Kohlensäure gekühlten Waschflasche auf, welche 40 ml Aceton enthält. Nun stellt man sich eine Eichkurve her durch Colorimetrierung von jeweils 0,5, 1,0, 1,5 und 2,0 ml dieser Lösung nach Zugabe des Reagenses nach Purser[1]. Bei der eigentlichen Analyse ist darauf zu achten, daß alle Geräte gut gekühlt sind und zwischen Herausnahme der Waschflasche aus der festen Kohlensäure und der Zugabe des Reagenses nicht mehr als 2 min verstreichen. K. Brodersen.

Kleine Mengen von Keten und Essigsäureanhydrid in der Luft von ketenverarbeitenden Betrieben bestimmen W. M. Diggle und J. C. Gage[4], indem sie die Luft durch Waschflaschen mit alkalischer Hydroxylaminlösung leiten, wo Keten und Essigsäureanhydrid unter Bildung von Acethydroxamsäure absorbiert werden. Die aus dieser mit saurer Eisen(III)-chloridlösung entstehende blutrote Färbung wird colorimetriert. Durch direkte Umsetzung von bekannten Ketenmengen (in Acetonlösung) mit Hydroxylamin und Eisen(III)-chlorid wurde festgestellt, daß Keten zu 97% reagiert. Setzt man an den Anfang der Apparatur eine Waschflasche mit Toluol, so wird darin das meiste Essigsäureanhydrid absorbiert, während das Keten ungehindert hindurchgeht. Die Färbung mit Eisenchlorid folgt dem Lambert-Beerschen Gesetz. Zur Herstellung von Eichgeraden benutzt man Lösungen von Äthylacetat (reagiert wie Keten) in Äthanol. — *Ausführung.* Ein gemessenes Luftvolumen (z. B. 90 l) leitet man mit einer Geschwindigkeit von 6 l/min nacheinander durch zwei Waschflaschen mit je 5 ml einer kurz vor Gebrauch bereiteten Mischung von Hydroxylaminhydrochloridlösung und Natronlauge (je 20 g/100 ml), gibt danach je 5 ml einer Lösung von 10 g/100 ml Eisen(III)-chloridhydrat in Salzsäure (1:1) hinzu, verdünnt mit Wasser auf je 15 ml und mißt nach 30 min die Absorption bei 540 mμ. Bei Versuchen mit bekannten Ketenmengen von

[1] Analyt. Chemistry **26**, 352 –354 (1954). Stand. Oil Developm. Co., Linden, N. J.

[2] Analyst. (London) **74**, 237 (1949); vgl. diese Z. **134**, 383 (1951/52).

[3] Analyst (London) **78**, 732 (1953). Chem. Defense Exper. Establ., Porton, Wilts.

[4] Analyst (London) **78**, 473—479 (1953). Imp. Chem. Ind. Ltd., The Frythe, Welwyn, Herts. (England).

1—6 mg je Kubikmeter Luft wurden Werte von 101—108% gefunden. — *Essigsäureanhydrid* reagiert mit Hydroxylamin nur zu ungefähr 82%; was fehlt, kompensiert eine mit bekannten Mengen aufgestellte Eichgerade. Zur vollständigen Absorption aus Luft genügt eine Waschflasche mit Hydroxylamin. Schaltet man davor eine Waschflasche mit 20 ml Toluol, so wird das Essigsäureanhydrid darin zu etwa 74% absorbiert. Schüttelt man hinterher das Toluol mit alkalischer Hydroxylaminlösung, so wird alles Anhydrid extrahiert, zur Hydroxamsäure umgesetzt und kann mit Eisenchlorid colorimetrisch bestimmt werden. Aus dem Ergebnis kann man den bis in die erste Hydroxylaminwaschflasche vorgedrungenen restlichen Essigsäureanhydridbruchteil berechnen (graphisch) und an der Gesamtabsorption (Essigsäureanhydrid + Keten) berücksichtigen, worauf man schließlich die Absorption für das Keten allein übrigbehält. In Gegenwart von mehr als der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid sinkt die Genauigkeit der Ketenbestimmung rasch ab.

F. Neumann.

Wasseruntersuchung. F. W. Melpolder, C. W. Warfield und C. E. Headington[1] haben *eine massenspektrometrische Methode zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von Spuren flüchtiger Verunreinigungen* entwickelt. Es handelt sich bei diesen Stoffen, die den Geschmack und Geruch des Wassers beeinflussen, um Produkte der Erdölindustrie, wie natürliche *Gase, Gasolin, Kerosin* und *Ofenöle*. Dabei können *Kohlenwasserstoffe* mit Siedepunkten unter 200° C (400° F) bis zu Konzentrationen von weniger als 0,01 p.p.m., entsprechend 10^{-8} g/ml ermittelt werden. Im Prinzip werden die flüchtigen Bestandteile aus dem siedenden Wasser durch Wasserstoffgas verdrängt, mit Hilfe von flüssigem Stickstoff kondensiert und das Kondensat massenspektrometrisch analysiert. Außer auf Kohlenwasserstoffe kann das Verfahren auch auf industrielle Lösungsmittel und Reinigungsflüssigkeiten ausgedehnt werden. Die Methode ist aber auch auf höhere und geringere Konzentrationen und auf Spuren höher siedender Fraktionen anwendbar. Das Massenspektrum, dessen Anwendung von R. A. Brown[2] gezeigt wurde, ist genügend aufgeschlossen, um eine leichte Berechnung zu ermöglichen. Der Zeitaufwand beträgt 3,5 Std für eine einzelne Bestimmung. Vor ihrer Anwendung wurde die Methode sorgfältig an bekannten Mischungen von Wasser mit Kohlenwasserstoffen wie *n-Pentan, Benzol, n-Heptan, Toluol, m-Xylol, n-Butylcyclohexan und p-Diisopropylbenzol* durchgeführt. Es wurde die Dauer des Auskochens, die notwendige Menge an H_2-Gas, die Eignung verschiedener Trockenmittel, die Ausgiebigkeit des flüssigen Stickstoffs und die Untergrundschwärzung geprüft und ermittelt. Die Empfindlichkeit der Methode ist so groß, daß Lösungsmitteldämpfe in der Laboratoriumsluft stören. — Die Apparatur wird in einer schematischen Darstellung erläutert und das in 2 Stufen unter und über 0,1 p.p.m. durchzuführende Verfahren wird eingehend geschildert. Die Prüfungsversuche ergaben gute Übereinstimmungen für die ersten fünf der genannten Kohlenwasserstoffe, also diejenigen mit höherer Flüchtigkeit. Noch bessere Werte gibt ein Handelsgasolin in Wasser zwischen 100 und 0,01 p.p.m. Von den Ofenölen werden nur die leichter flüchtigen Anteile, von Kerosin wird ein schon größerer Betrag erfaßt. Reines, mit Wasserstoff durchströmtes Wasser zeigt 0,00, gutes Haushaltswasser 0,010, Laboratoriumswasser 0,027, normal destilliertes Wasser 0,020 und frisch gekochtes destilliertes Wasser 0,018 p.p.m.

Die colorimetrische Bestimmung von Ammoniak und Cyanat in Wässern führen J. M. Kruse und M. G. Mellon[3] mit Hilfe eines Pyridin-Pyrazolonreagenses aus,

[1] Analyt. Chemistry **25**, 1453—1456 (1953). Atlantic Refining Co, Philadelphia Pa. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **23**, 430 (1951); vgl. diese Z. **135**, 120 (1952).

[3] Analyt. Chemistry **25**, 1188—1192 (1953). Purdue Univ., Lafayette, Ind. (USA).

das mit Ammoniak in wäßriger Lösung eine dunkelrote Färbung ergibt, die nach Extraktion mit CCl_4 absorptiometrisch gemessen werden kann. Dabei lassen sich bei einer Schichtdicke von nur 1 cm 0,05 p.p.m. Stickstoff bestimmen. Die Färbung ist beständig, nur wenige Ionen stören sie und es treten keine Trübungen auf. Die Bestimmung von Cyanat erfolgt nach Überführung in Ammoniak durch Hydrolyse. Auch die Gegenwart von Cyanid kann berücksichtigt werden. — *Pyridin-Pyrazolonreagens.* Man löst 0,63 g 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon in 250 ml Wasser von 75° C und mischt 5 Teile der abgekühlten Lösung mit 1 Teil Pyridin, das 0,1% bis-(3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon) enthält. Das letzte wird gewonnen, indem man 17,4 g 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon mit 25 g Phenylhydrazin in 100 ml 95%igem Äthanol 24 Std unter Rückfluß erhitzt, das ausgeschiedene Reaktionsprodukt abfiltriert und mit heißem Äthylalkohol wäscht. Das Pyridin-Pyrazolonreagens ist erst kurz vor Gebrauch herzustellen. — *Ammoniakbestimmung.* Man bringt 50 ml der (wenn nötig filtrierten) Wasserprobe auf p_H 3,7, versetzt mit 10 ml Essigsäure-Acetatpuffer von p_H 3,7 und 0,9 ml 3%iger Chloramin T-Lösung (das die Farbintensität erhöht). 90 sec später fügt man 30 ml Pyridin-Pyrazolonreagens zu, extrahiert nach weiteren etwa 60 sec mit 25 oder 50 ml CCl_4 und mißt die Extinktion der organischen Phase bei 450 mμ. Das BEER-Gesetz wird nicht streng erfüllt, aber die Abweichungen sind so gering, daß eine geradlinige Extrapolation zwischen zwei Punkten der Eichkurve genügt. Die häufiger vorkommenden Anionen: Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-} und S^{2-} stören nicht; CNO^-, CN^- und SCN^- können durch einen Harzaustauscher beseitigt werden. Von den Kationen stören: Fe^{2+}, Zn^{2+}, Ag^+ und Cu^{2+}. Man kann die Metalle vor der NH_3-Bestimmung als Hydroxyde fällen. — Zur Cyanatbestimmung wird die hydrolytische Umwandlung in Ammoniak durch das Chloramin T herbeigeführt. Die Hydrolyse vollzieht sich innerhalb 90 sec. Bei der Bestimmung wird NH_3 bzw. NH_4^+ zuvor durch einen Harzaustauscher beseitigt. — Zur Bestimmung von Cyanat und Cyanid nebeneinander, für die ein Trennungsverfahren nicht bekannt ist, muß eine Zwei-Komponentenbestimmung durchgeführt werden. Bei ihr müssen bestimmte Zeitintervalle für den Reagenszusatz und die Extraktion eingehalten werden. Die Absorptionsmessung erstreckt sich dabei auch auf 580 mμ. A. SCHLEICHER.

Zur Spurenanreicherung von Metall-Ionen in natürlichen Wässern in Mengen bis 1 mg im Liter beschreibt D. E. CARRITT[1] eine *Extraktionssäule*, die nach dem Prinzip der Verteilungschromatographie arbeitet. Man verwendet als feststehende Phase eine Lösung von Dithizon in Tetrachlorkohlenstoff, die in einem Glasrohr von Celluloseacetat festgehalten wird, und als bewegliche Phase die zu untersuchende wäßrige Lösung. Konzentrationsfaktoren von 1000—10000 können erreicht werden. Untersucht wurde bisher die Extraktion von Cu, Co, Cd, Zn, Pb und Mn^{II} bei p_H 7,0 ± 0,1. Dabei wurde quantitative Extraktion mit Ausnahme von Zink erhalten. Nach der Anreicherung lassen sich die Elemente polarographisch (Ausnahme Mangan) nach üblichen Methoden bestimmen. — Als Säule benutzt man ein Glasrohr von 1 cm Durchmesser, das senkrecht befestigt und unten mit einem Hahn versehen ist. In einer Höhe von 25 cm wird dieses Rohr gefüllt mit gepulvertem und gesiebtem Celluloseacetat (etwa 750 μ) und zwar mit 2 g unbehandeltem und darauf mit 3 g vorbehandeltem (10 g Celluloseacetat eingedampft mit 100 ml einer Lösung von 0,5 g Dithizon in 1 l CCl_4). Durch diese Säule saugt man vor Gebrauch 3 ml CCl_4 hindurch und wäscht mit 100 ml 1 n Salzsäure und 250 ml absolut metallfreiem Wasser. In jedem Falle muß die zu untersuchende Lösung auf p_H 7 gebracht werden. Um Mangan zur Extraktion zu bringen, ist es notwendig, dieses zu Mn^{II} zu reduzieren. Mit einem Vakuum, das die Durchflußgeschwindigkeit auf 2—6 l/Std regelt,

[1] Analyt. Chemistry **25**, 1927—1928 (1953). Univ. Annapolis, Md. (USA).

wird die Lösung durch die Säule gesaugt. Etwa 3 mg von mit Dithizon reagierenden Elementen kann die Säule aufnehmen. Mit 50 ml 1 n Salzsäure werden anschließend Pb, Zn, Cd und Mn^{II} eluiert; die Elution von Cu und Co wird mit 50 ml konz. Ammoniak ausgeführt. Letzteres führt jedoch im Gegensatz zur Säureelution zur Zerstörung der Säule. K. Brodersen.

E. N. Jenkins[1] beschreibt *die photometrische Bestimmung sehr geringer Kupferspuren* — bis hinunter zu 10^{-7} % — *in hochgereinigten Wässern*. Zu diesem Zweck wandelt er die mehrfach untersuchte Bestimmung mit Natriumdiäthyldithiocarbaminat in folgender Weise ab: Eine Wasserprobe von etwa 500 ml wird mit Ammoniumcitrat gepuffert und mit Komplexon III versetzt. Aus dieser Lösung läßt sich das Kupfer nach Zugabe von Natriumdiäthyldithiocarbaminat mit nur 10 ml Chloroform in einem Arbeitsgang zu 96,5% extrahieren. Der angegebene Wert wurde radiometrisch gemessen an Lösungen, die mit ^{64}Cu indiziert waren. Der gelöste Cu-Komplex wird bei 430 mμ gegen reines Choroform photometriert. Die Bestimmung wird nicht gestört durch 1000fachen Überschuß von Cd, Cr^{3+}, CrO_4^{2-}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co, Ni, Sn^{2+}, Pb Mn^{2+}, MnO_4^-, Tl^+, Zn. Die störenden Dithiocarbaminate von Sb und Bi können durch ein- bis zweimalige Rückextraktion der beiden Metalle mit n Natronlauge aus dem Chloroformauszug entfernt werden. Sulfid-Ionen, Hydroxylamin und Wasserstoffperoxyd stören in kleinen Konzentrationen (etwa 10^{-3} %) kaum, Cyanide etwas mehr. Die Eichkurve ist im untersuchten Bereich von 0—17,5 μg Cu linear. H. Specker.

Zur Bestimmung von kleinsten Kohlenstoffmengen in Metallen (kleiner als 0,01%) verbrennt man nach L. P. Pepkowitz und W. D. Moak[2] die Probe in Sauerstoff von etwas mehr als Atmosphärendruck bei 1700° C. Die hohe Temperatur erreicht man mit einem Hochfrequenzofen. Die entstandenen gasförmigen Verbrennungsprodukte (CO_2, SO_3, Wasser) kondensiert man in einer mit flüssigem Stickstoff gefüllten Falle. Anschließend bringt man nach Evakuierung die Kühlfalle auf eine Temperatur von —102° C und läßt das CO_2 in ein Manometer verdampfen. Der Dampfdruck des CO_2 beträgt bei dieser Temperatur 85 mm Hg, während die Dampfdrucke von SO_3 und Wasser noch unmeßbar klein sind. SO_2 wird unter den oben beschriebenen Bedingungen nicht gebildet. Die verwendete Apparatur ist im Original beschrieben. Die Genauigkeit beträgt bei Kohlenstoffgehalten von 0,003% etwa 10%, die Erfassungsgrenze 0,002 mg Kohlenstoff. Das Verfahren eignet sich für die C-Bestimmung in *Eisen, Stahl, Mangan, Molybdän, Kupfer, Blei, Titan und Zinn*. K. Brodersen.

Spuren von gasförmigen Elementen in Metallen bestimmen J. N. Gregory, D. Mapper und J. A. Woodward[3] im Mikromaßstab (50—200 mg Metall) nach der *Vakuumschmelzmethode*. Die von den Verff. entwickelte Mikroapparatur lehnt sich an die Makroapparatur von H. A. Sloman und C. A. Harvey[4] an. Bezüglich Einzelheiten des Baues und der Bedienung der Apparatur muß auf das Original (mehrere Abb.) verwiesen werden. Im Prinzip besteht das Verfahren darin, daß die Metalleinwaage in einem kleinen Graphittiegel durch Hochfrequenzinduktionsheizung im Vakuum von 10^{-5} mm Hg bis über den Schmelzpunkt erhitzt wird.

[1] Analyst (London) **79**, 209—216 (1954). Atom. Energy Res. Establ., Harwell, Berks. (England).

[2] Analyt. Chemistry **26**, 1022—1025 (1954). Knolls Atom. Power Lab., General Electric Co., Schenectady, N. Y. (USA).

[3] Analyst (London) **78**, 414—427 (1953). Atom. Energy Res. Establ., Harwell, Berks. (England).

[4] J. Inst. Metals **80**, 391 (1951/52).

Der Druck der entweichenden Gase wird mit einem McLeod-Manometer gemessen. Danach können Proben entweder massenspektrometrisch (vorteilhaft bei Mengen bis etwa 10 mm³) oder (bei größeren Gasmengen vorzuziehen) nach der Methode von F. E. Blacet und P. A. Leighton[1] auf ihre Zusammensetzung untersucht werden. Um Störungen durch Hahnfett zu vermeiden, sind fast alle Schliffe und Hähne durch Quecksilber abgedichtet. — Je höher die Temperatur, desto schneller entweichen die Gase. Zu hohe Temperatur ist aber nachteilig, weil Metall verdampft, sich an kühleren Apparateteilen kondensiert und einen Teil der Gase wieder absorbiert. Am günstigsten ist im allgemeinen eine solche Temperatur, bei der die Hauptmenge der Gase in 5 min aus dem Metall entwichen ist. Erhitzt man den leeren Graphittiegel, so bildet sich ebenfalls ständig etwas Gas (hauptsächlich CO); diesen von der jeweiligen Temperatur abhängigen Blindwert zieht man beim Hauptversuch ab. Mit der Mikromethode erzielten Verff. gute Ergebnisse mit Stahl bei 1700° C und mit Uran bei 1800° C, schlechte aber bisher noch mit Zirkon bis zu 2200° C. Beim Zirkon muß man die Temperatur vermutlich noch höher steigern.

F. Neumann.

Zur Bestimmung von Wasserstoff in Magnesium, Lithium und Magnesium-Lithiumlegierungen empfehlen M. W. Mallett, A. F. Gerds und C. B. Griffith[2] 2 Methoden, und zwar die sogenannte Zinnschmelzmethode, die für reines Ma-

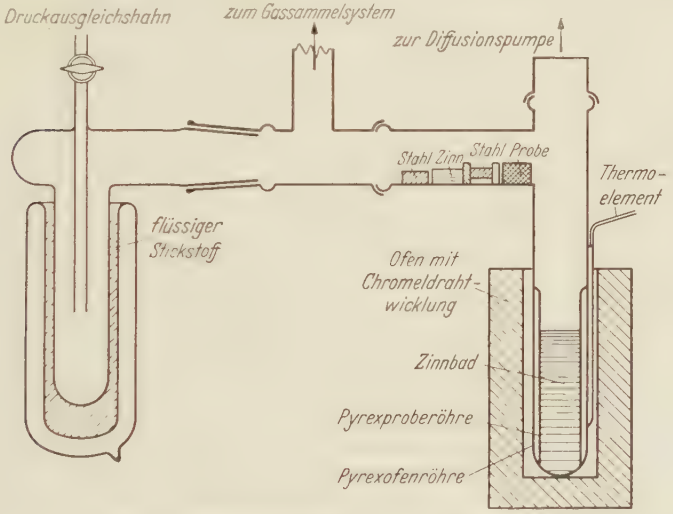


Abb. 1. Apparat zur Wasserstoffbestimmung nach Mallett u. Mitarb.

gnesium und Mg-Li-Legierungen gut anwendbar ist, und eine andere, etwas langwierigere Methode, bei der der Wasserstoff bei 650—800° C extrahiert wird und die Proben sich in geschweißten Stahlkapseln befinden. Dieses Verfahren wurde mit Erfolg bei Mg-16% Li-Legierungen verwendet. In beiden Fällen wurde der Wasserstoff mit Hilfe eines Orsat-Apparates bestimmt. *Zinnschmelzmethode.* In den vertikalen Teil des Ofeneinsatzes (Abb. 1) gibt man ein Pyrex-Probeglas mit

[1] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **3**, 266 (1931); **5**, 277 (1933); vgl. diese Z. **96**, 361 (1934).

[2] Analyt. Chemistry **25**, 116—119 (1953). Battelle Memorial Inst., Columbus, Ohio, (USA).

100 g Zinn, in den horizontalen Arm die Probe, ein 30 g-Gewicht aus entgastem Stahl, ein Zinnstück von 15 g und einen Stahlstößel. Dann evakuiert man das System, füllt das DEWAR-Gefäß mit flüssigem Stickstoff, entgast das Zinnbad bei 450° C und stößt die Probe und das Stahlgewicht mit Hilfe eines Magneten in das Bad (450° C). Wenn die Geschwindigkeit der Gasentwicklung auf 0,01 ml/min gesunken ist, gibt man auch das Zinnstück hinzu. Etwa 1 Std ist zur vollständigen Extraktion notwendig. Bei reinem Li senkt man die Badtemperatur vor dem Einbringen der Probe auf 300° C und steigert sofort danach auf 450° C. — *Zur Extraktion bei 650—800° C* stellt man sich Stahlkapseln her durch Verschweißen von 0,3 cm starken Stahlscheiben mit Stahlrohren von 3,8 cm Länge, 1,9 cm äußerem Durchmesser und 0,096 cm Wandstärke. Die Kapseln mit den zugehörigen Stahlstopfen reinigt, entfettet und entgast (4—5 Std bei 750° C) man sorgfältig, wägt sie, füllt sie unter Argon mit dem ebenfalls unter Argon vorbereiteten Proben, verschließt, wägt erneut, verschweißt im geschlossenen mit Argon gefüllten Raum mit Hilfe eines Argon-Wolframbogens und bewahrt im Exsiccator auf. Zur Extraktion gibt man die Kapsel in einen Quarzeinsatz, evakuiert das System (schematisch das gleiche wie bei der ersten Methode) und erhitzt auf 800° C. Die vollständige Extraktion bei einer Mg-16% Li-Legierung dauert etwa 11 Std.

HEINZ SCHMIDT-Wiesbaden.

C. B. GRIFFITH und M. W. MALLETT[1] verwenden eine kleine Abänderung der vorstehenden Methode zur *Bestimmung von Wasserstoff in gehämmerten Aluminiumlegierungen.* Zur Untersuchung kamen jeweils 3 Proben der Aluminiumsorte, um zwischen dem inneren, eingeschlossenen und dem äußeren, durch Umsetzung des Metalls mit den hydratisierten Oberflächenoxyden entstehenden Wasserstoff unterscheiden zu können. Es wurden 6 verschiedene Sorten von *gehämmerten* Aluminiumlegierungen untersucht. Die Porosität *dieser* Legierungen ist fast ganz auf die Ausscheidung von Wasserstoff während der Verfestigung zurückzuführen, da die Löslichkeit beim Erstarrungspunkt nur ein Zehntel derjenigen beim Schmelzpunkt beträgt. Bei porösen Proben betrug der Wasserstoffgehalt mindestens 1,2 ml/100 g, entsprechend einer Porosität von 10%. Zur Durchführung der Untersuchung wird empfohlen, ein möglichst hohes Gewicht der Probe im Verhältnis zu ihrer Oberfläche zu verwenden, um den störenden Einfluß der Oberflächenoxydschicht zu vermindern. Die Größe des Gewichtes wird jedoch begrenzt durch die Löslichkeit des Aluminiums in Zinn bei 525° C. Eine höhere Badtemperatur kann man nicht anwenden, da sie die Verdampfung flüchtiger Bestandteile zu sehr begünstigen würde.

A. SCHLEICHER.

Titan und Titanlegierungen. *Für die spektrochemische Bestimmung von Magnesium, Eisen, Silicium und Mangan in Titan* geben H. A. HELLER und R. W. LEWIS[2] folgende Arbeitsweise an: 5 g Titan werden in einem 400 ml-Becherglas in einem Gemisch von 150 ml dest. Wasser und 75 ml konz. Salzsäure in der Wärme gelöst; die Lösung wird durch vorsichtiges Zutropfen von Salpetersäure (1:2) oxydiert und nach Vertreiben der Stickoxyde auf 250 ml aufgefüllt. Eine genaue Einhaltung dieses Volumens ist nicht erforderlich, da bei der nachfolgenden spektrochemischen Analyse Titanlinien als Bezugslinien dienen. — Die Anregung der Probelösung erfolgt in der Lösungsfunkenstrecke bei 4,5 mm Elektrodenabstand mittels der Multisource. Hierzu wird ein flaches Porzellanschiffchen mit Lösung gefüllt und so unter eine mit 6 Umdrehungen je Minute rotierende Graphitscheibe von 1,27 cm ⌀ gebracht, daß diese etwa 4 mm tief in die Lösung taucht. Als Gegenelektrode, welche 4,5 mm über dem höchsten Punkt der rotierenden Elektrode angeordnet

[1] Analyt. Chemistry **25**, 1085—1087 (1953). Battelle Memorial Inst., Columbus.
[2] Analyt. Chemistry **25**, 1038—1042 (1953). Bur. of Mines, Bowlder City, Nev.

ist, dient ein sphärisch zugespitztes Graphitstäbchen von 6,4 mm ⌀. Ein in der Nähe der Elektrode angeordnetes Absaugrohr aus Pyrexglas sowie einige weitere Maßnahmen schützen die Metallteile des Funkenstativs vor Korrosion. – Anregungsbedingungen: Multisource mit 940 Volt Ausgangsspannung und dauernd betriebenem Initiatorkreis (Zündfunken) für Mg: 8 Mf, 200 μH, 12 Ω, 30 sec Vorfunken ohne Lösung, 30 sec Vorfunken mit Lösung, 8 sec Aufnahme. — Für Mn, Si, Fe: 10 Mf, 405 μH, 25 Ω, 30 sec Vorfunken ohne Lösung, 40 Mf, 485 μH, 125 Ω, 30 sec Vorfunken mit Lösung. - Für Mn, Si: 40 Mf, 485 μH, 125 Ω, 60 sec Aufnahme. — Für Fe: 40 Mf, 485 μH, 125 Ω, 2 × 60 sec Aufnahme. — Spektralgerät: 3 m-Spektrograph von Baird; Dispersion 5,5 Å/mm, benutzt in erster Ordnung bei 1870 bis 3290 Å mit 25 μ breitem Spalt. – Linienpaare (Bereiche): Mg 2795,53—Ti 2810,30 (0,04—0,17%), Fe 2382,04 -Ti 2418,36 (0,03—0,20%), Si 2881,58—Ti 2905,66 (0,02—0,12%) Mn 2576,10—Ti 2568,97 (0,01—0,05%). – Als mittlerer Fehler werden je nach dem zu bestimmenden Element 2,8% bis 5,8% angegeben. W. Schuhknecht.

Für die Zinnbestimmung in Titanlegierungen mit Zinngehalten von 0,05 bis 5% geben G. Norwitz und M. Codell[1] ein jodometrisches Verfahren an, bei welchem das Zinn zunächst als Sulfid gefällt wird. Nach dem Auflösen des Sulfidniederschlages reduziert man das Zinn mit Blei in Gegenwart von Antimontrichlorid. Der Zusatz von Antimontrichlorid dient zur Beseitigung der Störung durch Kupfer. 10% Wolfram stören nicht, dagegen ergeben mehr als 0,5% Molybdän zu hohe Werte. Bei höheren Molybdängehalten fällt man das Zinn in Gegenwart von Eisen aus ammoniakalischer Lösung und dampft anschließend mit Schwefelsäure ein. — *Ausführung.* Man löst 1 g Probe in einem 400 ml-Becherglas unter Erwärmen in einem Gemisch aus 150 ml Wasser und 10 ml Schwefelsäure, fügt 3%ige Kaliumpermanganatlösung bis zur bleibenden Rosafärbung und 10 ml 20%ige Weinsäurelösung zu, läßt einige Minuten stehen, gibt Papierschnitzel zu, verdünnt auf 300 ml, leitet 15 min Schwefelwasserstoffgas ein und läßt über Nacht stehen. Nach dem Filtrieren und Waschen mit einer Lösung, die 10 ml Schwefelsäure im Liter enthält und mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt ist, löst man den Niederschlag in einem 500 ml-Erlenmeyer-Kolben in einem Gemisch aus 15 ml Schwefelsäure, 25 ml Salpetersäure und 3 ml Perchlorsäure. Jetzt dampft man etwa 20 min stark ein, kühlt ab, gibt 100 ml Wasser, 80 ml Salzsäure, 1 ml 2%ige salzsaure Antimontrichloridlösung und 8 g reinstes Blei zu, verdünnt mit Wasser auf 300 ml, erhitzt 30 min lang zum Sieden (wobei der Kolben mit einem Uhrglas bedeckt wird) und kühlt anschließend auf 10° C ab; dabei ist der Kolben mit einem Gummistopfen verschlossen, in dem sich ein Glasrohr befindet, das nach unten abgebogen ist und in eine 10%ige Sodalösung eintaucht. Danach gibt man 5 ml 10%ige Kaliumjodidlösung und 5 ml 1%ige Stärkelösung zu und titriert mit gegen eine Zinnlösung eingestellter Jodlösung auf Blaufärbung. K. Brodersen.

Die Titanbestimmung in Uran-Titan-Legierungen durch Differentialabsorptiometrie[2] beschreiben G. W. C. Milner und P. J. Phennah[3]. *Ausführung.* 2 g Einwaage werden in einem Pt-Tiegel mit etwa 7 ml Wasser, 15 ml konz. Salpetersäure und einigen Tropfen 40%iger Flußsäure unter gelindem Erwärmen gelöst, mit

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 33—39 (1954). Pitman-Dunn Labs., Frankford Arsenal, Philadelphia Pa. (USA).

[2] Vgl. C. F. Hiskey und D. Firestone, Analyt. Chemistry **24**, 342 (1952); C. E. Crouthamel und C. E. Johnson, Analyt. Chemistry **24**, 1780 (1952); vgl. diese Z. **138**, 115 (1953); **143**, 307 (1954), wo auch weitere Literatur angegeben ist.

[3] Analyst (London) **79**, 414—424 (1954). Atomic Energy Res. Establishment, Harwell, Didcot, Berks. (England).

17,5 ml konz. Schwefelsäure 10 min lang zum Rauchen erhitzt und nach dem Abkühlen im geeichten 250 ml-Meßkolben aufgefüllt. Daneben stellt man sich aus spektralreinem Titan unter den gleichen Bedingungen Standardlösungen mit 5,0 mg Ti/20 ml (I) und mit 12—19 mg/20 ml (II) her. Eine 2 ml-Abnahme von der Probelösung versetzt man in einem geeichten 100 ml-Meßkolben mit 2 ml 30%igem Wasserstoffperoxyd und füllt mit 2,5 n Schwefelsäure bis zur Marke auf. Daneben wird eine 20 ml-Abnahme der Standardlösung (I) genau so behandelt. Die Messungen der beiden Lösungen erfolgen gegen 98 ml 2 n Schwefelsäure und 2 ml H_2O_2 als Blindansatz bei 410 mμ in 5 mm-Küvetten. Man berechnet den ungefähren Ti-Gehalt aus dem Verhältnis der beiden Meßwerte. Um den genauen Ti-Gehalt zu ermitteln, füllt man eine Abnahme der Standardlösung (II) mit 4 ml 30%igem Wasserstoffperoxyd und 2,5 n Schwefelsäure bis zur Marke auf und überführt die Lösung nach dem Durchmischen in ein trockenes Becherglas (Lösung A). Eine weitere Abnahme der Probelösungen wird in dem vorher benutzten Meßkolben mit 2,5 n Schwefelsäure zur Marke aufgefüllt, umgeschüttelt und in ein trockenes Becherglas gegeben (Lösung B). Von der Standardlösung (II) entnimmt man eine Abnahme in den gleichen Kolben, so daß deren Ti-Gehalt möglichst nahe bei dem der Probelösung liegt, versetzt mit 4 ml H_2O_2, füllt mit 2,5 n Schwefelsäure zur Marke auf und überführt die Lösung in ein Becherglas (Lösung C). Man bringt alle Lösungen auf die gleiche Temperatur, bei der auch die Eichkurve aufgestellt wurde und führt folgende Messungen bei 410 mμ in der gleichen 5 mm-Küvette durch: Messung der Lösung B gegen Blindansatz ($H_2SO_4 - H_2O_2$) zur Kompensation des Urangehaltes, dann Null-Einstellung mit A oder C (welche die größere Durchlässigkeit besitzt) und Bestimmung der Absorptionsdifferenz zwischen beiden Lösungen. Die Berechnung geschieht nach folgendem Schema: a) Optische Durchlässigkeit von A ist größer als die von Lösung C, d. h. der Urangehalt der Probelösung A erhöht die Durchlässigkeit, muß daher abgesetzt werden! Die Ablesung der Lösung B gegen Blindwert von Differenzwert A gegen C wird abgezogen und mit diesem Wert aus der Eichkurve der entsprechende Ti-Gehalt entnommen, der zur Ti-Menge der benutzten Standardlösung addiert wird. Unter Berücksichtigung der Abnahme bzw. der Einwaage berechnet sich daraus der wahre Ti-Gehalt. b) Optische Durchlässigkeit von C ist höher als die von Lösung A, d. h. der U-Gehalt erniedrigt in diesem Falle die Werte und muß daher zugeschlagen werden. Die Ablesung von Lösung B gegen Blindansatz zum Differenzwert C wird gegen A addiert, der aus der Eichkurve ermittelte Ti-Gehalt muß vom Gehalt der Standardprobe abgezogen werden. Weitere Berechnungen sind analog wie bei a). — Ti-Gehalte von 5—75% in synthetischen Ti-U-Legierungen und Lösungen wurden nach dieser Methode untersucht und zeigten sehr gute Übereinstimmung. Der maximale Fehler lag bei $\pm$ 0,2% vom Sollwert.

Die Titanbestimmung durch Präzisionsabsorptiometrie[1] *in Titanlegierungen* beschreibt W. T. L. Neal[2]. *Ausführung.* 3—4 Einwaagen von je 150,00 mg reinstem Titan mit genau bekanntem Gehalt werden zusammen mit je 5,0 g trockenem Ammoniumsulfat in einer Reihe von 100 ml-Kolben auf 0,1 g ausgewogen, mit 6 $\pm$ 1 ml konz. Schwefelsäure versetzt und erwärmt bis alles gelöst ist. Nach dem Abkühlen werden die Gefäße wieder gewogen, um den Schwefelsäuregehalt, der bei 20 g liegen soll, zu ermitteln und gegebenenfalls zu berichtigen. Jetzt füllt man die Lösungen in tarierten, geeichten 100 ml-Meßkolben bei 20 $\pm$ 0,2° C zur Marke

[1] Vgl. Milner, G. W. C., and P. J. Phennah, Analyst (London) **79**, 414 (1954); vgl. das vorstehende Referat.

[2] Analyst (London) **79**, 403—413 (1954). National Physical Lab., Teddington, Middlesex (England).

auf, wägt sie zurück und berechnet dann den Gehalt der Lösung an Titan. Unter den gleichen Bedingungen werden aus 0,1—0,2 g Einwaagen die Probelösungen hergestellt. Die Meß- und die Testlösungen stellt man nun aus diesen Lösungen her, indem entsprechende Anteile in geeichte 100 ml-Meßkolben (±1 Vol ± 0,01 ml) gegeben, 50 ml 20%ige Schwefelsäure, 5,0 ml Vol% H_2O_2 zugefügt und dann mit 20%iger Schwefelsäure bei 20 ± 0,2° C zur Marke aufgefüllt werden. Bevor man die Standardlösung für die Messung benutzt, müssen sie untereinander verglichen werden. Man nimmt deshalb 9,9, 10,0, 10,1 und 10,2 ml ab, behandelt die Lösungen wie vorher beschrieben und stellt die Durchlässigkeiten bei 410 mμ fest. Unter Berücksichtigung der verschiedenen Volumina der Kolben wird nun aus dem Verhältnis der Durchlässigkeit der 10,0-Abnahme zu den anderen der Ti-Gehalt errechnet, der vom Sollwert nur eine Abweichung ±0,3% haben soll. Zur Aufstellung der Eichkurve nimmt man je 10—14 ml, wägt sie auf ±0,00001 g genau aus, färbt wie oben beschrieben an und bestimmt durch mehrfache Messungen die Durchlässigkeiten. Daneben berechnet man durch Differenzbildung zwischen den einzelnen Meßwerten den Eichfaktor (Einzelheiten vgl. Original). — Verunreinigungen unter 0,1% von Si, Mn, V, Al, Mg und Ca haben keinen Einfluß auf das Ergebnis, während Fe einen unterschiedlichen Einfluß zeigt, der vom Verhältnis Ti zum Fe abhängig ist und bei Anwesenheit von 1% Fe im ungünstigsten Falle 0,014% Ti vortäuschen kann. Zum Schluß wurden 10 volumetrisch abgenommene Anteile einer Lösung von VAN ARKEL-Titan (Ti-Gehalt 99,90%) und 10 ausgewogene Abnahmen gemessen. Im ersten Falle lag der Fehler bei ±0,07% und im letzten bei ±0,03% vom Sollwert. Das Ergebnis ist beträchtlich besser als es nach gebräuchlich gravimetrischen Methoden ermittelt werden kann, zumal nur 90 min zur Ausführung einer Bestimmung gebraucht werden. H. POHL.

Die Bestimmung von Stickstoff in Kupfer-Titanlegierungen kann nach M. CODELL und F. D. VERDERAME[1] durchgeführt werden, indem man die Legierung in Perchlorsäure löst und aus der Lösung nach Übersättigen mit Natronlauge den Stickstoff als Ammoniak austreibt. Das Verfahren gibt bis herab zu 0,01% N-Gehalt befriedigende Werte. — *Ausführung.* 0,5—1,5 g der Legierung mit etwa 90% Cu und bis zu 10% Ti werden mit 5 ml 70—72%iger Überchlorsäure und 1—2 ml Wasser zum gelinden Sieden erhitzt. Wenn alles gelöst ist, läßt man abkühlen, gibt 5 ml Wasser dazu, kocht kurz auf, bringt die Mischung nach abermaligem Abkühlen in die für die erste Bestimmung ausgedämpfte KJELDAHL-Mikroapparatur nach PARNAS-WAGNER und versetzt mit 10—15 ml 30%iger Natronlauge. In der Vorlage befinden sich 10 ml einer 2%igen Borsäurelösung und 2 Tropfen eines Mischindicators, erhalten aus 0,1 g Bromkresolgrün und 0,1 g Methylrot in je 100 ml Alkohol gelöst und 1:2 vermischt. Die Destillation ist beendet, wenn 15—20 ml übergegangen sind. Titriert wird mit 0,01 n Salzsäure. Mit einer Lösung von 5 ml Überchlorsäure und 15 ml 30%iger Natronlauge wird ein Blindwert ermittelt, der in Abzug gebracht werden muß. G. DENK.

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Über die Titration von Pharmazeutica in nichtwäßriger Lösung berichten C. W. PIFER, E. G. WOLLISH und M. SCHMALL[2] zusammenfassend. Es wird die Herstellung der Maßflüssigkeiten, und zwar von als Reduktionsmittel, Säuren oder Basen wirkenden Reagentien beschrieben und die Ermittelung ihres Gehaltes angegeben. Für Substanzen mit den folgenden funktionellen Gruppen werden die

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 40—47 (1954). Pitman-Dunn Lab., Frankford Arsenal, Philadelphia, Pa. (USA).

[2] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **42**, 509—521 (1953). Hoffman-La Roche, Inc., Nutley, New Jersey (USA).

geeigneten Titrationsbedingungen erörtert, a) mit sauren Gruppen: Säurehalogenide und Anhydride, Carbonsäuren und Aminosäuren, Imide, Phenole, Pyrrole, Salze und saure Gase, Sulfonamide; b) mit basischen Gruppen: Amine, Aminosäuren, stickstoffhaltige Heterocyclen, Oxazoline, Schiffsche Basen und Salze; c) ferner für anorganische Salze, Substanzen mit reduzierbaren Gruppen, Bromierungen, Redoxtitrationen und Karl-Fischer-Titrationen. Es wird weiterhin die Anwendung auf pharmazeutische Produkte, die Behandlung von Tabletten, Kapseln, Pulvern, Lösungen und Salben beschrieben einschließlich der verschiedenen Extraktionstechniken. Überdies wird auf die Störungen beiden Titrationen aufmerksam gemacht und eine Liste der Substanzen aus dem „National Formulary IX" und dem „United States Pharmacopeia XIV" aufgeführt, bei welchen Titrationen in nichtwäßriger Lösung bereits mit Erfolg angewandt wurden oder doch erfolgversprechend erscheinen. (89 Literaturzitate.) Barbara Grüttner.

Die Verwendung der Glaselektrode zur p_H-Messung im Apothekenlaboratorium schlägt G. Gleiche[1] vor. Sehr ausführlich werden die bekannten Schottschen Glaselektroden sowie die theoretischen Grundlagen der Meßmethode erörtert. Mit den üblichen Eichlösungen (Phosphat- und Boratpuffer) wird die für jedes gute Meßgerät heute bestehende Genauigkeit von $\pm 0{,}02$ p_H-Meßwert natürlich auch bei p_H-Messungen an Arzneilösungen wie Borwasser, Traubenzuckerlösung, Paraaminosalicylsäurelösung und Desinfektionsmitteln erreicht. In einigen Fällen ergaben sich geringe Änderungen des p_H-Wertes nach längerer Lagerzeit oder nach der Sterilisation. K. Brodersen.

Eine Methode zur Bestimmung der freien Säure in Trichloräthylen beschreibt E. Roth[2] und setzt sich gleichzeitig mit den *Reinheitsbedingungen*, insbesondere der USA-Reinheitsanalyse für *Trichloräthylen medicinale*[3] auseinander. *Arbeitsvorschrift* zur Bestimmung der freien Säure. 25 ml Trichloräthylen schüttelt man in einem Scheidetrichter von 150 ml Inhalt mit 25 ml dest. Wasser genau 5 min kräftig durch, zieht die beiden sich bildenden Schichten getrennt ab und engt den Wasserauszug ein, wobei Reste von suspendiertem Trichloräthylen und u. U. gelöstes CO_2 vertrieben werden. Nach Abkühlung füllt man auf 25 ml auf und titriert die freie Säure mit 0,01 n Natronlauge unter Verwendung von 2 Tr. Methylrot-Methylenblaumischindicator. E. Baertich.

Zur Untersuchung von Traubenzucker-Tabletten haben H. Hadorn und R. Jungkunz[4] einen ausführlichen Analysengang angegeben. Danach werden zur *polarimetrischen Glucosebestimmung* genau 10 g in einem Becherglas mit 60—70 ml warmem Wasser gelöst und erforderlichenfalls mit 0,1 n Natronlauge neutralisiert. Man erhitzt, hält 3 min im Sieden und spült nach Abkühlen die Lösung in einen 100 ml-Meßkolben. Man klärt nach Carrez, füllt auf und filtriert. Beim Polarimetrieren im 200 mm-Rohr bei 20° C errechnet sich aus dem abgelesenen Drehwinkel α der Prozentgehlt an Glucose zu $\alpha \cdot 9{,}48$. *Fettartige Stoffe* werden aus 10 bis 20 g mit Chloroform extrahiert. Im entfetteten Material wird auf die bei der Tablettierung verwendeten *Bindemittel* wie *Stärke*, *Talkpuder* u. a. *unlösliche Bestandteile* in bekannter Weise geprüft und deren Anteil gegebenenfalls quantitativ bestimmt. Der Chloroformauszug enthält alle *fettartigen Stoffe*, deren Gesamtmenge nach

[1] Dtsch. Apotheker-Ztg. **1954**, 231—234, 256—259. Krankenhausapotheke Hamburg-Harburg.

[2] Pharmazie **8**, 243—244 (1953). Jena, Unterer Philosophenweg.

[3] USA-Pharmakopoe, 14. Aufl., S. 636.

[4] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **44**, 364—370 (1953). Lab. V.S.K., Basel.

Abdampfen und Trocknen gewogen wird. Die einzelnen Anteile werden nach einem von R. Jungkunz[1] früher angegebenen Trennungsschema ermittelt, wobei die *freien Fettsäuren* aus der benzolischen Lösung als alkoholisch-wäßrige Seifenlösung abgetrennt werden, der Anteil an *Glyceriden* und *Wachsen* durch Verseifung bestimmt wird und aus dem *Unverseifbaren* durch Chromatographie an aktiviertem Aluminiumoxyd die *Kohlenwasserstoffe* und *Wachsalkohole* abgetrennt werden. L. Acker.

Bei der Überprüfung der Analytik der p-Aminobenzoesäure weist F. Weiss[2] auf die leichte Zersetzlichkeit dieser Säure hin sowie auf die Mängel einzelner, in der Literatur beschriebener Verfahren. Es wird vom Verf. ein für pharmazeutische Untersuchungen geeignetes, acidimetrisches Verfahren angegeben, das für die Abtrennung der p-Aminobenzoesäure (PAB) aus Lösungen, die außerdem neutral bzw. alkalisch reagierende Stoffe, wie p-Aminobenzoyl-diäthylaminoäthanol(PAD)-hydrochlorid, Diäthylaminoäthanol und dergleichen enthalten, geeignet ist. — *Arbeitsweise.* Die wäßrige Lösung schüttelt man nach Zugabe von einigen Tropfen Kongorotlösung und Zusatz von Salzsäure bis zum Umschlag dreimal mit Äther aus, wascht die ätherischen Lösungen mit einigen Tropfen Wasser und gibt durch ein trockenes Filter. Die vereinigten Ätherauszüge schüttelt man zunächst mit 20, sodann mit 10 ml einer 0,02 n Natriumcarbonatlösung aus und neutralisiert diese Auszüge mit 0,02 n Salzsäure gegen Methylrot, wobei vor Zugabe der letzten Säureanteile kurz aufgekocht und wieder abgekühlt wird. 1 ml 0,02 n Natriumcarbonatlösung entspricht 2,742 mg PAB. Bei Anwendung von 20 mg PAB ließen sich auf diese Weise 19,9 mg PAB wiederfinden. Eine Lösung von 20 mg PAB und 40 mg PAD-hydrochlorid in 20 ml Wasser, versetzt mit 0,1 ml Ammoniakflüssigkeit, ergab 19,9 mg PAB. E. Baertich.

Für die Gehaltsbestimmung der Lösungen von 4-Aminobenzoesäure-β-diäthylaminoester (Novocain, PAD) gibt F. Weiss[3] eine Arbeitsvorschrift, bei der zunächst das Zersetzungsprodukt von PAD, die p-Aminobenzoesäure (PAB) mit p-Dimethylaminobenzaldehyd qualitativ nachgewiesen und dann nach Ausschütteln mit Äther volumetrisch bestimmt wird, worauf die gravimetrische Bestimmung der unveränderten PAD-Base als Dipikrat erfolgt. Die Einzelheiten der ausführlichen Arbeit mögen im Original nachgelesen werden. H. Sperlich.

Zur Analytik des 2-(Naphthyl-[1']-methyl)-imidazolins (I) **und des Diphenylpiperidino-propans** (II) macht D. Horn[4] folgende Angaben:

Schmelzpunkt und Eutektica (nach Kofler).

Substanz	Schmelzpunkt	Eutekticum
I-Base	118°—119° C	71° C (Acetanilid)
I-Hydrochlorid.	252°—253° C	143° C (Dicyanamid)
I-Nitrat.	162°—163° C	109° C (Phenacetin)
II-Base	ölig	
II-Hydrochlorid.	212° C	118° C (Dicyanamid)

Mit Marquis-Reagens (Formaldehyd-Schwefelsäure) gibt I eine stahlblaue, II eine intensiv rote Färbung. Die Farblösungen sind beständig und eignen sich zur colorimetrischen Bestimmung der Verbindungen. — *Arbeitsweise.* Eine etwa 0,5—2,5 mg enthaltende Menge der Lösung von I oder II wird eingedampft und

[1] Seifensieder-Ztg. **57**, 15—125 (1930).

[2] Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **92**, 77—85 (1953). Humboldt-Univ., Berlin.

[3] Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **92**, 311—317 (1953).

[4] Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **93**, 182—185 (1954). Inst. Arzneimittelprüfg., Jena.

der Rückstand in 0,5 ml 1%iger Formaldehydlösung gelöst. Man gibt 25 ml konz. Schwefelsäure hinzu, mischt durch und colorimetriert innerhalb 3 min unter Verwendung der Filter S 66 (für I) oder S 50 (für II). H. Sperlich.

Sulfonamide. *Die Zusammensetzung von Sulfonamidgemischen* kann nach P. L. de Reeder[1] ohne vorhergehende Trennung der Komponenten und ohne Identitätsreaktionen quantitativ bestimmt werden. Der Gehalt an den einzelnen Komponenten wird mit Hilfe eines Gleichungssystems und der quantitativen Bestimmung einiger Elemente und Atomgruppen ermittelt. Verf. behandelt in der vorliegenden 6. Mitteilung[2] die Bestimmung von C, H, N und S. H. Sperlich.

In seiner 7. Mitteilung behandelt P. L. de Reeder[3] die *bromometrische Bestimmung des Gesamtmoleküls* und die *Bestimmung der* NH_2*-Gruppe*. Bei den *Titrationen mit Bromid-Bromat* nach den Vorschriften von H. Wojahn[4] und H. S. Conway[5] ergaben sich Schwierigkeiten, da 1. die Bromierung nicht bei allen Substanzen eindeutig bis zum Dibromderivat führt, 2. die Bromierungsgeschwindigkeiten unterschiedlich sein können und 3. Nebenreaktionen infolge von Oxydation eintreten können. Der Säuregehalt der Lösung spielt eine wesentliche Rolle für die Reaktionsgeschwindigkeit. Die besten Resultate ergibt folgende *Vorschrift* nach Wojahn. Man löst das zu bestimmende Sulfonamid in 3%iger Salzsäure, setzt soviel 30—35%ige Salzsäure hinzu, bis die Lösung 25%ig daran ist, gibt dann 3 g KBr hinzu und setzt langsam aus einer Bürette soviel 0,1 n Kaliumbromatlösung hinzu, bis die gelbe Farbe bestehen bleibt. Darauf fügt man sofort 1 g KJ hinzu und titriert das Jod mit Thiosulfatlösung. Während der Titration fallen die Bromsubstitutionsprodukte oft aus, was aber keinen störenden Einfluß hat. Diese Methode ist besser und bequemer als die direkte Titration mit Methylrot als Indicator, sie kann aber nur für folgende Sulfonamide angewendet werden: *Sulfacetamid*, *Sulfamezathin*, *Sulfapyridin*, *Sulfanilamid*, *Sulfaguanidin*, *Septazin* (berechnet als Dibromderivate); *Sulfadiazin*, *Sulfamerazin*, *Sulfamethylthiazol* und *Sulfathiazol* (berechnet als Tribromderivate). Die anderen Produkte geben abweichende Resultate. Auch Gemische der geeigneten Sulfonamide können analysiert werden. — Die freie *aromatische Aminogruppe der Sulfonamide* kann direkt mit Nitritlösung titriert werden. Der Endpunkt wird durch Tüpfeln auf Kaliumjodidstärkepapier erkannt. Seine Erkennung bietet gewisse Schwierigkeiten, da eine etwas rötlichblaue Färbung bereits erscheint, bevor Nitrit im Überschuß vorhanden ist. *Vorschrift.* 0,5 g der zu untersuchenden Verbindung werden in 100 ml 8%iger Salzsäure gelöst und bei Zimmertemperatur mit 0,1 n Natriumnitritlösung titriert. In der Nähe des Äquivalenzpunktes tüpfelt man auf Kaliumjodidstärkepapier jeweils 1 min nach der letzten Zugabe von Nitrit. Ein Überschuß an Nitrit ergibt sofort einen dunkelblauen bis schwarzen Fleck. Diese Titrationsmethode eignet sich gut für die Bestimmung von Sulfonamidgemischen; sie ist nicht anwendbar für Succinylsulfathiazol, Septazin und Soluseptazin, da diese keine freien Aminogruppen besitzen.
Barbara Grüttner.

In der 8. Mitteilung werden von P. L. de Reeder[6] die *Bestimmungen der* $-SO_2NH-$*, der aromatischen* NH_2*- und der* $-NH \cdot R$*-Gruppe* behandelt. 1. *Bestimmung der* $-SO_2NH$*-Gruppe*. Die aromatische $-SO_2NH$-Gruppe der Sulfonamide besitzt in

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **9**, 140—148 (1953). Zwijndrecht (Holland).
[2] Frühere Mitteilungen vgl. diese Z. **140**, 229 (1953); **142**, 121 (1954).
[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **9**, 314—323 (1953).
[4] Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **281**, 124, 193, 289 (1943).
[5] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **34**, 236 (1945).
[6] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 413—421 (1954).

wäßriger Lösung schwach saure, in nicht wäßriger n-Butylaminlösung stärker saure Eigenschaften, die acidimetrische Titrationen ermöglichen. *In wäßriger Lösung* kann man mit Alkalilauge unter Verwendung von Indicatoren titrieren, die etwa in den pH-Bereichen 7—10 umschlagen. So ergeben *Elkosin*, *Sulfadiazin* mit Phenolphthalein, *Sulfamerazin*, *Sulfamezathin*, *Sulfathiazol*, *Sulfamethylthiazol* mit Thymolphthalein, *Irgafen*, *Irgamid*, *Sulfacetamid* mit Kresolrot genaue Resultate. Sulfonamidgemische lassen sich mit Thymolphthalein als Indicator titrieren. — *Ausführung.* Man löst die gewogene Probe in einer gemessenen Menge 0,1 n Natronlauge, verdünnt mit Wasser auf eine Konzentration von 2% O_2, setzt die Hälfte des Volumens an Alkohol zu und titriert gegen den gewählten Indicator mit 0,1 n Salzsäure zurück. — *Titration in nichtwäßriger Lösung.* 200—400 mg der Probe werden in 30—40 ml mit Na-methylat neutralisiertem n-Butylamin gelöst und dann mit Na-methylat titriert (Indicator Azoviolett). Die CO_2-Empfindlichkeit des Na-methylats erfordert entsprechende Maßnahmen. — Die *Ausfällung der Sulfonamide als Silbersalze* (LAPIÈRE) und deren Bestimmung ist nicht in allen Fällen anwendbar. — 2. *Bestimmung der aromatisch gebundenen NH_2-Gruppe.* Bei der Titration der in Eisessig gelösten Substanz mit 0,1 n Überchlorsäure fanden mehrere Autoren keine Übereinstimmung. Bei einigen Sulfonamiden konnten VAN ARKEL und KROONENBERG weder potentiometrisch noch mit einem Indicator einen Endpunkt feststellen. Die wichtigste Methode zur Bestimmung der NH_2-Gruppe ist die Nitrittitration (siehe 7. Mitteilung). — 3. *Bestimmung der -NHR-Gruppen.* Die Bestimmung der bei der Hydrolyse der $-SO_2NHR$-Gruppen anfallenden sauren und basischen Komponenten ist beim Vorliegen von Gemischen nahezu unmöglich. Am günstigsten zur Trennung der sauren von den basischen Bestandteilen erweist sich die Wasserdampfdestillation, wobei jeweils entweder aus saurer bzw. alkalischer Lösung destilliert wird. - Mit 7 ml 70%iger Schwefelsäure werden 200 mg des Sulfonamids hydrolysiert. Anschließend wird aus alkalisch gemachter Lösung (20%ige Natronlauge, 1 ml im Überschuß) mit Wasserdampf bis zu einem Volumen der Vorlage von 500 ml destilliert. Die Vorlage enthält 50 ml 0,1 n Salzsäure, deren Überschuß zurücktitriert wird. Als Indicator dient Methylrot. Die sauren Komponenten verursachen Schwierigkeiten. Essigsäure aus Sulfacetamid wird nahezu quantitativ erhalten, wenn zu der der Wasserdampfdestillation zu unterwerfenden Lösung Kaliumpermanganat zugesetzt wird. Dimethylacrylsäure aus Irgamid wird bei der Hydrolyse fast völlig zerstört. Dimethylbenzoesäure aus Irgafen wird bei der Destillation in 80—90% Ausbeute erhalten. TH. BREYHAN.

Eine weitere Mitteilung von P. L. DE REEDER[1]) bezieht sich auf *die quantitative papierchromatographische Trennung von Sulfonamidgemischen.* Die Grundlage der Methode bildet die lineare Beziehung zwischen der Fleckengröße und dem Logarithmus der Substanzmenge. Als Lösungsmittel dienen Butanol-Pyridin und Butanol-Ammoniaklösung-Wasser[2], als Sprühreagens wird p-Dimethylaminobenzaldehydlösung[2] angewandt. Verf. beschreibt außerdem ein Verfahren zur Bestimmung des Gesamtnatriumgehalts von Sulfonamidgemischen, bei dem Natrium auf übliche Weise als Sulfat bestimmt wird.

Für die titrimetrische Bestimmung von Sulfonamiden in nichtwäßrigen Lösungsmitteln empfiehlt J. S. FABER[3] folgendes Verfahren Etwa 0,5 g Sulfonamid werden genau gewogen und in 40 ml Benzol-Methanol (3:1) suspendiert oder in 50 ml Pyridin, das zuvor mit Natriummethylatlösung neutralisiert worden ist,

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 68—73 (1954). Zwijndrecht (Holland).
[2] DE REEDER, P. L.: Anal. chim. Acta **8**, 325 (1953); vgl. diese Z. **142**, 121 (1954).
[3] J. Pharmacy Pharmacol. **6**, 187—190 (1954). Univ. Groningen (Holland).

gelöst. Nach Zusatz von 4 Tr. methanolischer 0,1%iger Thymolblaulösung verschließt man den Kolben mit einem durchbohrten Stopfen und titriert mit 0,1 bis 0,2 n Natriummethylatlösung (3 g Natrium werden in 50 ml Methanol gelöst und mit 100 ml Methanol und 750 ml Benzol verdünnt) bis zum Umschlag von Gelb nach Blau. Das Verfahren eignet sich für *Sulfathiazol, Sulfadiazin, Sulfamerazin, Sulfadimidin* und *Succinylsulfathiazol*, nicht aber für Sulfanilamid wegen vorzeitigen Umschlags des Indicators. Saure Tablettenmassen wie Stearinsäure stören. H. Sperlich.

Ultraseptil und sämtliche Sulfanilamide können nach L. Török und B. Ringelhann[1] bestimmt werden, indem man sie diazotiert und nachher mit α-Naphthol oder Resorcin kuppelt. Mit α-Naphthol ist die Farbe rot, mit Resorcin orange. Die Farben werden hinter Grün- bzw. Blaufilter gemessen. Das Diazotieren erfordert 1—2 min. Die Farbe entwickelt sich in 3—4 min und ist 1 2 Std beständig. Die Erfassungsgrenze beträgt 10 μg/ml Ultraseptil. J. Plank.

Über die Trennung von Sulfonamiden durch Gegenstromverteilung berichten H. Bräuniger und K. Spangenberg[2]. Verff. benutzten die von L. C. Craig[3] und N. Grubhofer[4] beschriebenen Apparaturen und verwendeten als mobile Phase Diäthylketon, als stationäre Phase Citrat-Salzsäurepufferlösung (p_H 1,2). Mit diesem System, bei dem die Salzbildung mit der aromatischen Aminogruppe der Sulfonamide ausgenutzt wird, gelang die Trennung der Gemische *Prontalbin-Albucid, Prontalbin-Globucid, Globucid-Eleudron* usw. Weitere Trennungsmöglichkeiten ergeben sich aus der unterschiedlichen Acidität der Sulfonamidgruppe, wenn als stationäre Phase Chloroform-Diäthylketon (1:1), als mobile Phase Pufferlösungen mit steigendem p_H-Wert (7,2—12,0) benutzt werden. Auf diese Weise lassen sich Sulfonamidgemische zunächst in Gruppen aufteilen, die dann nach dem oben genannten Verfahren im sauren Gebiet weiter getrennt werden. H. Sperlich.

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Die volumetrische Bestimmung von Sauerstoff und Kohlendioxyd im Blut mit einem modifizierten Gerät von J. Haldane beschreibt G. Illing[5] zusammenfassend unter Berücksichtigung der Entwicklung dieser Methode. H. Freytag.

Die Methodik zur Bestimmung von Äthylalkohol im Blut, die im gerichtlich-medizinischen Institut Zürich eingeführt ist, wird von S. Wehrli[6] ausführlich beschrieben. Bei diesem Verfahren werden 5—10 ml Blut nach Zusatz von Pikrinsäure (zur Bindung von Ammoniak und flüchtigen Aminen) destilliert. Im Destillat wird der Alkohol zuerst interferometrisch und dann titrimetrisch nach Nicloux durch Oxydation mit Chromsäure bestimmt. Ein Teil des Destillats wird zur qualitativen Prüfung auf Äthylalkohol und auf störende Stoffe (Aldehyde, Ketone) verwendet. Der Ausfall dieser Proben und die Übereinstimmung beider Analysenwerte ist entscheidend dafür, daß tatsächlich Äthylalkohol bestimmt wurde. Über

[1] Magyar. Kémiai Folyóirat **59**, 274—275 (1953) [Ungarisch]. Staatl. Pädagog. Hochschule, Eger (Ungarn).

[2] Pharmazie **9**, 343—348 (1954). Univ. Rostock.

[3] Fortschr. chem. Forsch. **1**, 292 (Springer-Verlag); vgl. auch L. Craig and C. Post, Analyt. Chemistry **21**, 500 (1949); vgl. diese Z. **131**, 126 (1950).

[4] Chemie-Ing.-Techn. **22**, 209 (1950).

[5] Policlinico, Sez. chir. **60**, 343—359 (1953). Univ. Rom.

[6] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **45**, 123—141, 426 (1954). Universität Zürich.

den Einfluß von Fremdsubstanzen auf die Alkoholbestimmung macht Verf. unter anderem folgende Angaben: 1. Äther. Blutproben, die bei tiefen Äthernarkosen entnommen wurden, ergaben maximal 0,03‰ Alkohol. Eine 1%ige Ätherlösung ergab titrimetrisch 1,7, interferometrisch 1,8‰ Alkohol. 2. Aceton. Eine Lösung von 1,0‰ Aceton ergab titrimetrisch 0,1, interferometrisch 2,0‰ Alkohol. 3. Organische Lösungsmittel stören erst in Konzentrationen, die bei schweren Vergiftungen auftreten. H. SPERLICH.

I. SUNSHINE und R. NENAD[1] verwenden *zur Alkoholbestimmung in biologischen Flüssigkeiten* CONWAY-Zellen, deren innerer Teil mit 3 ml Kaliumdichromatlösung beschickt ist (4,262 g $K_2Cr_2O_7$ + 500 ml konz. Schwefelsäure, auf 1000 ml mit Wasser verdünnt). Der äußere Teil der CONWAY-Zellen wird mit 1 ml 20%iger Na_2CO_3-Lösung versetzt, der Deckel fast ganz geschlossen, 0,5 ml der zu prüfenden Lösung in den äußeren Teil dazu gegeben und das ganze 20 min auf 90 °C erwärmt. Eine grüne Färbung verrät die Anwesenheit von Alkohol. Wenn die Lösung mit dest. Wasser auf 25 ml verdünnt wird, kann nach Messung bei 450 mμ der Alkoholgehalt direkt aus einer Eichkurve abgelesen werden. Die Reaktion kann auch bei tieferer Temperatur unter Verlängerung der Zeit ablaufen. Die Ergebnisse von Kontrollversuchen mit bekannten Alkoholmengen sind ausgezeichnet. K. HINSBERG.

D. W. KENT-JONES und G. TAYLOR[2] berichten über *vergleichende Untersuchungen zur Bestimmung von Alkohol in Blut und Urin*, die von dem „Committee of the British Medical Association on Alcohol and Road Accidents" durchgeführt wurden. Untersucht wurden die Mikromethode von J. W. CAVETT[3] und die Makromethode von F. L. KOZELKA und C. H. HINE[4]. Die Werte der „CAVETT-Methode" entsprachen besser den zugefügten Mengen an Alkohol als die etwas geringeren Werte nach KOZELKA und HINE, die allerdings eine wesentlich kleinere statistische Streuung zeigten als die Werte der Vergleichsmethode. Der mittlere Fehler von 2 Parallelbestimmungen ist nach vorliegenden Untersuchungen mit 14 mg (CAVETT) und 8 mg (KOZELKA-HINE) je 100 ml zu erwarten. Es ist deshalb notwendig, mehr als 2 Parallelbestimmungen durchzuführen. W. GRÜTZ.

Für den Mikronachweis flüchtiger Amine in *Körperflüssigkeiten und Geweben* benutzten B. ZORN und W. DIHLMANN[5] ein von A. v. WACEK und H. LÖFFLER[6] ausgearbeitetes Mikrobecherverfahren, bei dem die mit Alkali freigesetzten Amine mittels *Dinitro-α-naphthol* in kristalline Derivate übergeführt werden. Die Originalarbeit enthält Abbildungen und Tabellen mit Angaben über Aussehen, Umlagerungstemperaturen und Schmelzpunkte der Dinitro-α-naphtholate von 22 Aminen, Vorschriften zum Nachweis von biogenen Aminen und Angaben über das Vorkommen von Aminen in normalem und pathologischem biologischem Material. H. SPERLICH.

W. DIHLMANN[6] macht weitere Angaben über den *Nachweis flüchtiger biogener Amine* mit *2,4-Dinitro-α-naphtol*. Es zeigt sich, daß neben gesättigten Alkylaminen auch ungesättigte Amine, z. B. Alkylamin im *Eiter* und im *Blut* von

[1] Analyt. Chemistry **25**, 653—655 (1953). West. Reserve Univ. und U. Hospital, Cleveland, Ohio (USA).

[2] Analyst (London) **79**, 121—136 (1954). Royal Inst. of Chemistry, London.

[3] J. Lab. clin. Med. **23**, 543 (1937/38).

[4] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **13**, 905 (1941).

[5] Dtsch. Gesundheitswes. **1953**, 1522—1531. Friedrich-Schiller-Univ., Jena.

[6] Mikrochemie, **18**, 277 (1935); S.-B. österr. Akad. Wiss. math.-naturwiss. Kl. Abt. IIb, **143**, 75 (1934); Mh. Chem. **64**, 161 (1934); vgl. diese Z. **111**, 232 (1937/38).

[7] Naturwissenschaften **40**, 342—343 (1953). Univ. Jena.

Krebskachektikern und im Dialysat von Psoriasis Efflorescenzen vorkommen. Auch Vinylamin wurde nachgewiesen. Beide Amine sind von erheblicher Toxicität, was schon EPPINGER und Mitarb.[1] vermutet hatten. Die ungesättigten Amine treten mengenmäßig gegenüber den gesättigten zurück. Die Identifizierung gelingt durch *Papierchromatographie* in Butanol-Eisessig-Wasser 4 : 1 : 5, Entwicklung mit 0,2 bzw. 1%iger Ninhydrinlösung. Alle primären und sekundären Amine zeigen dabei eine Farbe, nicht jedoch tertiäre oder NH_3. Auch Naphthochinonsulfonsäure (FOLINS Reagens) in 1%iger Sodalösung ist brauchbar. Dieses ergibt mit primären Aminen eine taubenblaue Farbe, die beim Besprühen mit verdünnter Essigsäure in orange umschlägt. *Allylamin* wird gelbgrün, Nachweisgrenze 5 μg. Die R_f-Werte nehmen bei den gesättigten und ungesättigten Aminen mit steigender C-Atomzahl zu, erklärbar durch die wachsende Hydrophobie. Lediglich Methylamin bildet eine Ausnahme. Ein ausführlicher Bericht folgt an anderer Stelle. — Der *mikroskopische Nachweis* der freien Amine mit 2,4-Dinitro-α-Naphthol gelingt gut. K. HINSBERG.

Die papierchromatographische Trennung quaternärer Ammoniumbasen und verwandter Verbindungen in biologischem Material kann nach Untersuchungen von H. M. BREGOFF, E. ROBERTS und C. C. DELWICHE[2] auf dem Wege über die Reineckate der Verbindungen durchgeführt werden, deren acetonische Lösungen sich während der Chromatographie in die freie Base und das Reineckesalz spalten. Jeder Bestandteil wandert dann an seine charakteristische Stelle. Cholinreineckat macht eine Ausnahme. Es muß vor der Chromatographie mit überschüssigem Silbernitrat vorbehandelt werden. — *Ausführung.* Man extrahiert die fein verteilten Gewebe mit 70 Vol%igem Äthanol, bringt den alkoholischen Extrakt bei 40—50° C zur Trockne und löst den Rückstand in soviel Wasser, daß 1 ml der Lösung 3 mg Frischgewebe entspricht. Die wäßrige Lösung enteiweißt man mit Trichloressigsäure oder durch Dialyse gegen Wasser. Das Dialysat engt man auf das ursprüngliche Volumen des Rohextraktes bei 40—50° C in Gegenwart von 0,1—0,2 Vol% Benzyl- oder Octylalkohol ein. *Die Reineckate* von Verbindungen ohne freie Carboxylgruppen fällt man in alkalischer Lösung, die Reineckate der freien Betaine erhält man durch Ansäuern des Filtrats. 2—5 ml der enteiweißten, wenigstens 1 mg quaternäre Ammoniumverbindungen enthaltenden Lösung stellt man durch Zusatz von 1—2 n Ammoniumhydroxyd-Ammoniumchloridpufferlösung auf p_H 9—10. 2 ml 5%ige Reineckesalzlösung in absolutem Methanol fügt man zu und läßt 2 Std im Kühlschrank stehen. Man zentrifugiert in der Kälte und überträgt die überstehende Flüssigkeit möglichst vollständig in ein anderes Zentrifugierglas. Den Niederschlag wäscht man dreimal mit 1—2,5 ml Propanol, löst dann in 1—2 ml Aceton und beseitigt jegliche Trübung durch Zentrifugieren. Die überstehende Lösung und Waschaceton ergänzt man mit Aceton auf ein bestimmtes Volumen. Die Lösung kann vor der Chromatographie spektrophotometriert werden. Das Filtrat von der alkalischen Reineckatfällung säuert man mit 6 n Salzsäure auf p_H 1,2 an und läßt 2 Std in der Kälte stehen. Die saure Reineckatfällung behandelt man in genau der gleichen Weise wie die alkalische. Die acetonische Lösung des Reineckatniederschlags tüpfelt man auf Whatman-Papier Nr. 1 in einem 50—100 μg entsprechenden Gehalt. Getrocknete Tüpfel von der alkalischen Reineckatfällung, die Cholin enthalten, behandelt man mit überschüssiger 0,1 m Silbernitratlösung, wodurch das Cholin freigelegt wird. Man chromatographiert auf- oder absteigend mit Äthanol- konz. Ammoniak (95 : 5) oder mit n-Butanol-Essigsäure-Wasser

[1] EPPINGER, H., H. KAUNITZ u. H. POPPER; Die seröse Entzündung. Wien: Springer 1935.

[2] J. biol. Chemistry **205**, 565—574 (1953). Univ. St. Louis, Miss. und Univ. Berkeley, Calif. (USA).

(100 : 30 : 80—90).Zum Kenntlichmachen der Tüpfel dient das Phosphomolybdänsäure-Zinn(II)-chloridreagens von C. Levine und E. Chargaff[1] oder das allgemeiner anwendbare Dragendorff-Reagens (Kaliumwismutjodid), das orangerote bis braunpurpurne Tüpfel auf gelbem Grund liefert, und für das eine etwas modifizierte Herstellungsvorschrift angegeben wird. Das Papier zieht man zur Entwicklung durch die Reagenslösung stets in gleicher Richtung (vom Start zur Lösungsmittelfront), da sonst infolge Löslichkeit einiger Verbindungen Verschiebungen der Tüpfel eintreten können. — Nach dieser Arbeitsweise ergaben sich mit n-Butanol-Essigsäure (bzw. mit Äthanol-Ammoniak) folgende R_f-Werte: *Tetramethylammoniumbromid* 0,49, *Cetyltrimethylammoniumbromid*, 0,93, *Betainhydrochlorid* 0,43 (0,30), *Cholinchlorid* 0,50 (0,48), *Acetylcholinchlorid* 0,59, *Carnitin* 0,48, *γ-Butyrobetainbromid* 0,52 (0,13), *Carbmethoxypropyltrimethylammoniumbromid* 0,64, *Carbäthoxypropyltrimethylammoniumbromid* 0,72 (0,70), *Nicotin* 0,65 (0,93); *Trigonellin* (0,20), *Hyoscyaminsulfat* (0,94) und *Hordeninsulfat* (0,94).
Die Anwendung des Verfahrens auf die Untersuchung von *Muskel und Pflanzenmaterial* wird beschrieben. H. Freytag.

Die Bestimmung von Aceton in 0,2 ml Blut mit Hilfe einer Destillationsapparatur führt J. Z. Rutman[2] auf folgende Weise durch: Die Vorlage beschickt man mit 2 ml 0,1%igem 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 2 n Salzsäure. In den Destillationskolben gibt man 2 ml 0,3%ige $NaHSO_3$-Lösung, 0,2 ml Vollblut und einen mit einem Antischaummittel befeuchteten Glasstab, sowie 5 ml H_3PO_4-Lösung (1 ml konz. H_3PO_4 auf 500 ml Wasser). Man destilliert unter Vermeidung des Rauchens und Eindampfens vorsichtig über 5 min hin mit einem Mikrobrenner, spült das Auslaufrohr innen und außen gut ab, bringt auf 15 ml mit Wasser und schüttelt 15 min lang mit 10 ml CCl_4. Der CCl_4-Extrakt wird 2mal mit je 25 ml dest. Wasser, dann mit 5 ml 0,5 n Natronlauge gewaschen. Die CCl_4-Lösung colorimetriert man bei 420 mμ und findet eine Ausbeute von etwa 90% Aceton, die allerdings von der Menge des Reagenses abhängig ist. Bei sehr großem Überschuß nimmt der Leerwert stark zu. Es zeigen aber Zusatzversuche, daß in der Praxis gute Resultate erzielt werden können. K. Hinsberg.

Eine schnelle und einfache Methode zur Bestimmung von veresterten und Gesamtfettsäuren im Blut läßt sich nach den Angaben von I. Stern und B. Shapiro[3] mit Hilfe der Hydroxamreaktion mit Eisen(III)-salzen durchführen. Das wesentlich Neue an der Methode ist, das die Kondensation zu Hydroxamsäure bei alkalischer Reaktion in 70%igem Alkohol in kurzer Zeit gelingt, so daß Serumextrakte ohne Entfernung des Wassers unmittelbar verwendet werden können. — *Arbeitsweise.* 0,1—0,3 ml Serum, welches 2—5 m Äqu. Fettsäureester enthält, kocht man mit 8 ml Alkohol-Äthergemisch (3:1) auf, kühlt ab, füllt auf 10 ml auf und filtriert. 3 ml Filtrat bzw. als Leerwert 3 ml Alkohol-Äthermischung versetzt man mit 0,5 ml 2 m Hydroxylaminhydrochloridlösung in Wasser und 0,5 ml 3,5 n Natronlauge. Nach 20 min gibt man 0,6 ml Salzsäure (1:2) und 0,5 ml 0,37 m $FeCl_3$-Lösung in 0,1 n Salzsäure zu, mischt und colorimetriert mit Filter F 525[B] (Fischer-Elektrophotometer). Eine Eichkurve wird mit entsprechenden Mengen Fettsäureestern angelegt. Die Reaktionen von Essigsäure, Buttersäure, Caprylsäure und Ölsäure als Triglyceride sind fast gleich. Im Vergleich mit der gravimetrischen Methode erhält man zum Teil erhebliche Abweichungen (—16,5%). In anderen Fällen fand man brauchbare Übereinstimmung (2—5% Differenz). K. Hinsberg.

---

[1] J. biol. Chemistry **152**, 465 (1951).
[2] J. Lab. clin. Med. **41**, 648—652 (1953). Jefferson Med. College, Philadelphia, Pa.
[3] J. clin. Pathol. **6**, 158—160 (1953). Hebrew. Univ., Jerusalem (Israel).

Zur Bestimmung der Acetalphosphatide im Serum bemerken R. Feulgen, W. Boguth und G. Andersen[1], daß der sogenannte Waelsch-Effekt durch oberflächenaktive Stoffe hervorgerufen wird, zu denen eine Reihe von deutschen und amerikanischen Waschmitteln gehören, Serum selbst gibt den Effekt nicht. Die Verff. wenden sich ferner gegen eine Kritik von F. Leupold und H. Büttner[2] und stellen entgegen diesen Autoren fest, daß mit ihrer Methode, Verseifung in 2 n Salzsäure, keine größeren Streuungen entstehen als bei Verseifung mit 90%iger Essigsäure, die zudem 45 min dauert. Nach den Untersuchungen der Verff. wird bei Verseifung mit HCl mehr Acetal gefunden. Die Ausschüttelung mit Amylalkohol, die von R. Feulgen und H. Grünberg[3] schon vor 14 Jahren angegeben wurde, hat den Nachteil, daß beim Abkühlen durch das aufgenommene Wasser leicht Trübungen entstehen, die eine Lichtstreuung verursachen. Die Hemmung durch Sulfonamide wurde ebenfalls bestätigt.

Nach H. Christl[4] erhält man bei der Untersuchung von Organen, die sehr fettreich sind, zu niedrige Werte durch Trübungen infolge Ausflockung von Fetten. Man kann diese Fehler, aber auch den Fehler durch den Waelsch-Effekt, vermeiden, wenn man die zur Colorimetrie gebrauchten Lösungen in bekannter Weise solange verdünnt, bis die gemessenen Extinktionen proportional der Verdünnung sind. Zur Verdünnung wird Isopropylalkohol vorgeschlagen. Meistens ist schon bei einer Verdünnung von 1:8 bis 1:16 die Abweichung von dem theoretischen Wert innerhalb der Fehlergrenze der Methode ($\pm 5\%$). Das Blut von Menschen enthält 10,3 mg-% Plasmalogen, von Tierblut enthält das vom Schwein 2,4—5,4 mg-%, von anderen Tieren bis zu 7,1 mg-%. In den Organen kommt am meisten in der weißen Substanz des Gehirnes vor (beim Rind 821 mg-%). K. Hinsberg.

Die Bestimmung des Harnstoffs nach der Diacetylmonoxim-Methode von W. R. Fearon[5] wurde von H. S. Friedman[6] *für Blut und Harn* abgeändert. — *Ausführung.* Zu 1 ml Gesamtblut in einem 50 ml-Enghalsbehälter fügt man aus einer Bürette 10 ml dest. Wasser, mischt, versetzt mit 7 ml verdünnter Bariumhydroxydlösung (4 ml $ZnSO_4$-Lösung [siehe unten] sollen bei Titration gegen Phenolphthalein 13,5—15,5 ml $Ba(OH)_2$-Lösung verbrauchen), schwenkt um und läßt 30 sec stehen. Dann fügt man 2 ml Zinksulfatlösung (50 g $ZnSO_4 \cdot 7\ H_2O$ im Liter) zu, verschließt und schüttelt, bis das Gemisch glatt und flüssig ist. Man filtriert in einem anderen 50 ml-Kolben, gibt 1 ml des Filtrats (1:20 verdünnt) auf den Boden eines 15 × 200 mm-Reagensglases, das bei 10 und 20 ml Marken trägt, versetzt mit 0,5 ml Diacetylmonoximreagens (1%ige Lösung in 5%iger Essigsäure) und vermischt durch seitliches Schütteln. Das Reaktionsgemisch wird sofort nach Versetzen mit 1 ml Arsensäurelösung [100 g Arsensäure in 1000 ml Schwefelsäure (1 + 1)] im kochenden Wasserbad genau 10 min lang erhitzt und dann genau 3 min lang auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach dem Verdünnen auf 10 ml mißt man die gelbe Färbung innerhalb 7 min bei 475 mμ gegen eine Blindprobe, die man in gleicher Weise mit 1 ml dest. Wasser statt des Filtrats vorbereitet. Harn verdünnt man 1:200 mit dest. Wasser bei Abwesenheit von Eiweiß und multipliziert das Ergebnis mit 10. Die erforderliche Eichkurve gewinnt man mit einer Standardlösung, die im Liter 1,00 g Harnstoffstickstoff enthält. Die Ergebnisse stimmen mit den nach anderen Methoden erhaltenen gut überein. H. Freytag.

---

[1] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **293**, 79—82 (1953). J.-Liebig-Hochsch., Gießen.
[2] Hoppe Seyler's Z. physiol. Chem. **292**, 13 (1953).
[3] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **257**, 161 (1939).
[4] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **293**, 83 (1953). J.-Liebig-Hochsch. Gießen.
[5] Biochemic. J. **33**, 902 (1939).
[6] Analyt. Chemistry **25**, 662—664, 990 (1953). Municipal Hospital, Tampa, Fla.